

**UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA**  
Faculdade de Ciências e Tecnologia  
Departamento de Ciências e Engenharia do Ambiente

## **MICROPLÁSTICOS: O “PRESENTE” ENVENENADO**

João Pedro Garcez Luís de Frias

Dissertação apresentada na Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente, perfil de Engenharia Ecológica

Orientadora: Professora Doutora Maria Paula Oliveira Sobral

**Lisboa 2010**



**À MINHA MÃE**



*“We are the Earth Intruders”*

**Björk Guðmundsdóttir, *Volta* (2007)**

*“No matter how complex global challenges may seem, we must remember that it is we ourselves who have given rise to them. It is therefore impossible that they are beyond our power as human beings to resolve.”*

**Daisaku Ikeda, citação de *Words of Wisdom***



## AGRADECIMENTOS

À Professora Doutora Paula Sobral, agradeço a oportunidade que me deu ao desenvolver este tema de dissertação, assim como o apoio e orientação do trabalho, sugestões, incentivos e ideias que me deram força para continuar.

À Professora Doutora Maria de João Melo, Professora do Departamento de Conservação e Restauro da FCT/UNL, pela disponibilidade e ajuda com a análise qualitativa por métodos de espectroscopia de infra-vermelho (micro-FTIR).

À Engenheira Ana Maria Ferreira do Instituto de Investigação das Pescas e do Mar (IPIMAR), pela possibilidade de realizar as análises aos *pellets* nos laboratórios deste instituto, assim como a equipa que realizou as análises das amostras.

Ao Professor José Carlos Ferreira, pelo material de apoio disponibilizado.

À Professora Doutora Teresa Calvão, pelo apoio logístico durante a realização do trabalho, e pelas oportunidades de mostrar aos novos alunos as potencialidades do ramo de Engenharia Ecológica.

Aos meus colegas e amigos do Novo Núcleo Teatro (NNT) por todos os momentos juntos, que contribuíram para o meu desenvolvimento sociocultural, sentido de responsabilidade e foram sempre um pilar importante ao longo destes anos.

Aos meus amigos de infância e da faculdade, que sempre me ouviram, ajudaram, criticaram e apoiaram nas decisões mais difíceis.

À minha família mais chegada, que sempre me apoiou nos bons e nos maus momentos. Obrigado pela força e compreensão nesta longa caminhada que já fizemos. Gostaria ainda de agradecer à minha Mãe, onde quer que ela se encontre, pela pessoa que sou hoje e a quem dedico este trabalho.

A todos aqueles que me ajudaram durante o trabalho, numa perspectiva mais prática, nas recolhas, acesso a informação ou dias animados (Ana Ribeiro, Ana Ellen Marques, Ana Frias, Ana Fernandes, Bruno do Couto, Catarina Louro, Érica Vicente, Helder Rodrigues, Joana Martins, Jorge Arteaga, Lara Reis, Lia Silva, Maria Freitas, Maria Batalha, Melanie Rosalino, Rita Matos, Rita Reis, Taitiana Medina, Teresa Meira e Tiago Varanda).

Finalmente agradeço aos membros da SGI-Portugal, por acreditarem em mim, e me ensinarem que com determinação, prática e estudo nada é impossível. Obrigado a todos.





## RESUMO

A presente dissertação tem como objectivos, (1) a identificação de partículas de plástico recolhidas em duas praias do litoral português, com o intuito de detectar poluentes orgânicos persistentes (POPs), e (2) a determinação da concentração de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAHs), bifenis policlorados (PCBs) e dicloro-difenil-tricloroetanos (DDT), adsorvidos aos polímeros nos sistemas costeiros. A técnica utilizada para a determinação dos poluentes adsorvidos foi a cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (GC-MS) e para a identificação dos diferentes polímeros foi a espectroscopia de infra-vermelhos com transformação de Fourier (micro-FTIR).

Na fase de amostragem pretendeu-se para além da determinação da concentração de poluentes adsorvidos, determinar as dimensões dos plásticos (*pellets* de polipropileno, *pellets* de polietileno, poliestireno expandido) recolhidos que eventualmente possam entrar na cadeia trófica. Os locais de estudo foram seleccionados com base em critérios como exposição a ventos predominantes de Norte e previsão de marés.

Os resultados obtidos mostram que a maioria dos plásticos estruturalmente são polipropileno, sendo a segunda classe mais representativa o polietileno, devido aos seus generalizados usos industriais.

Os *pellets* que apresentam concentrações de POPs adsorvidos mais elevados são os de cor preta devido à sua estrutura química e capacidade de adsorção.

Os PAHs que apresentam concentrações mais elevadas são Pireno, Fenantreno, Criseno e Fluoranteno e os congéneros de PCB números 18, 31, 138 e 187.

Os plásticos de menores dimensões recolhidos tinham cerca de 1 µm de diâmetro, e consoante o tipo de plástico o seu comprimento variava entre 15 µm e valores superiores a 500 µm.

Através deste estudo observa-se que a técnica de espectroscopia de infra-vermelho (micro-FTIR) é extremamente útil para a identificação de polímeros. Todas as classes de *pellets* encontram-se contaminadas com POPs variando as concentrações com o tipo de poluente e com o tipo de pellet em questão. Os resultados de tamanho de plástico obtidos neste estudo são inferiores aos descritos na bibliografia.



## ABSTRACT

The objectives of this thesis were (1) to identify the types of plastic debris collected in two beaches of the Portuguese coast and (2) to determine the concentration of adsorbed POPs (PAHs, PCBs and DDTs) to the plastic particles. The technique used for the determining pollutants was gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) and Fourier-transformed infrared spectroscopy (micro-FTIR).for the identification of the different polymers.

The sampling strategy was focused on determining the concentration of adsorbed pollutants and also on the size of different plastics (polypropylene *pellets*, polyethylene *pellets*, and expanded polystyrene) collected. The small plastic particles may be dangerous since they can enter the oceans food chain and affect the entire ecosystem. The choice of the sampling sites was conducted according to a set of criteria such as beach North wind exposure and tide prediction.

The results show that the majority of plastics are polypropylene and polyethylene due to their generalized industrial use.

The *pellets* with the most concerning values of POPs are the black ones, especially due to their chemical structure and adsorption capacity.

The pollutants that have the highest concentrations are PAHs, pyrene, phantrene, crysene and fluoranthene and PCBs congener's numbers 18, 31, 138 and 187.

Small dimension plastics had 1  $\mu\text{m}$  in diameter, and according to the type of plastic its length ranged between 15  $\mu\text{m}$  and sizes  $>500 \mu\text{m}$ .

Through this study it is observed that the technique of infra-red spectroscopy (micro-FTIR) is extremely useful for the identification of polymers. All classes of *pellets* are contaminated with POPs with concentrations varying with the type of pollutant and the type of pellet in question. Size results in plastic in this study are lower than those reported in the literature.



## SIMBOLOGIA E ACRÓNIMOS

ABAE – Associação Bandeira Azul na Europa

DDT- Dicloro-difenil-tricloroetano;

DDE - 1,1-dicloro-2,2-bis(*p*-clorofenil)etileno

EPER - *European Pollutant Emission Register*

FTIR – Fourier Transform Infrared (técnica de espectroscopia por infra-vermelho)

HDPE – Polipropileno de alta densidade (high density polyethylene)

LDPE – Polietileno de baixa densidade (low density polyethylene)

NOOA - National Oceanic and Atmospheric Administration

PAH - Hidrocarboneto Policíclico Aromático

PCB – Bifenil Políclorado;

*Pellet* – Resina de plástico na forma de pastilha arredondada

PE – Polietileno

PET – Politeraftalato de etila

POP – Poluente orgânico persistente

POOC – Plano de Ordenamento de Orla Costeira

PP - Polipropileno

PS - Poliestireno

PVC – Policloreto de vinil (Vinilo)

IPCC – Painel Intergovernamental para as Alterações climáticas

IPIMAR - Instituto das Pescas da Investigação e do Mar

IPW – International Pellet Watch

IV – Infra-vermelho



# ÍNDICE

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
1.1	OBJECTIVOS .....	1
1.2	LITORAL PORTUGUÊS .....	2
1.3	ORIGENS DO PLÁSTICO .....	3
1.3.1	<i>Categorias das fontes de detritos .....</i>	<i>5</i>
1.4	A INDÚSTRIA DOS PLÁSTICOS .....	10
1.4.1	<i>Código de classificação de polímeros plásticos .....</i>	<i>14</i>
1.4.2	<i>European Pollutant Emission Register .....</i>	<i>18</i>
1.5	ADSORÇÃO DE POPs E POLUIÇÃO COSTEIRA .....	20
1.5.1	<i>Bifenis-policlorados (PCBs) .....</i>	<i>21</i>
1.5.2	<i>Dicloro-difenil-tricloroetano (DDT) .....</i>	<i>22</i>
1.5.3	<i>Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAHs) .....</i>	<i>23</i>
1.5.4	<i>International Pellet Watch (IPW).....</i>	<i>23</i>
1.5.5	<i>Ocean Conservancy.....</i>	<i>26</i>
1.6	CONVENÇÕES E INVESTIGAÇÃO DESENVOLVIDA .....	32
1.7	ENQUADRAMENTO LEGAL.....	36
<b>2</b>	<b>MATERIAL E MÉTODOS.....</b>	<b>41</b>
2.1	PLANO DE TRABALHO .....	41
2.2	CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO.....	42
2.2.1	<i>Caracterização das praias.....</i>	<i>46</i>
2.2.1.1	<i>Praia da Cresmina.....</i>	<i>46</i>
2.2.1.2	<i>Praia da Fonte da Telha.....</i>	<i>48</i>
2.3	METODOLOGIA.....	49
2.3.1	<i>Recolha de amostras .....</i>	<i>51</i>
2.3.1.1	<i>Amostragem em quadrados de 50x50 cm.....</i>	<i>53</i>
2.3.1.2	<i>Amostragem em quadrados de 2 x 2 m .....</i>	<i>55</i>
2.3.2	<i>Análise laboratorial .....</i>	<i>55</i>
2.3.2.1	<i>Espectroscopia de infra-vermelhos (FTIR).....</i>	<i>55</i>
2.3.2.2	<i>Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH) em plástico .....</i>	<i>57</i>
2.3.2.3	<i>Bifenil-policlorados (PCB) em plástico.....</i>	<i>58</i>
<b>3</b>	<b>RESULTADOS .....</b>	<b>59</b>
3.1	PRAIA DA CRESMINA.....	59
3.2	PRAIA DA FONTE DA TELHA .....	78
3.3	COMPARAÇÃO DAS PRAIAS.....	84
<b>4</b>	<b>DISCUSSÃO .....</b>	<b>87</b>
4.1	PRAIA DA CRESMINA.....	88
4.2	PRAIA DA FONTE DA TELHA .....	92
4.3	EPER .....	93
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>94</b>
<b>6</b>	<b>PERSPECTIVAS DE TRABALHO FUTURO.....</b>	<b>96</b>
<b>7</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>100</b>
<b>8</b>	<b>ANEXOS.....</b>	<b>104</b>





## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 – Giro do Oceano Pacífico Norte. ....	5
Figura 1.2 – Detritos marinhos encontrados na costa do Hawaii em 2002.....	5
Figura 1.3 – Pellets de polipropileno recolhidos no Japão.....	9
Figura 1.4 – Medição do diâmetro dos pellets em laboratório. ....	9
Figura 1.5 – Produção mundial e europeia de plástico. ....	11
Figura 1.6 – Procura de plástico pela indústria per capita e por região.....	12
Figura 1.7 – Produção mundial de plástico em 2006. ....	13
Figura 1.8 – Procura de plástico pela indústria por país na Europa ( $\text{k T ano}^{-1}$ ).....	14
Figura 1.9 - Procura de plástico por tipo de matéria-prima. ....	15
Figura 1.10 - Procura de plástico de acordo com o uso final a que se destina.....	16
Figura 1.11 – Distribuição de indústrias na área de estudo. ....	19
Figura 1.12 – Principais poluentes orgânicos adsorvidos ao plástico.....	20
Figura 1.13 – Estrutura química geral de um PCB.....	21
Figura 1.14 – Estrutura química do DDT.....	22
Figura 1.15 - Estrutura química do Benzo(a)pireno (exemplo de PAH). ....	23
Figura 1.16 – Concentração de PAHs em pellets recolhidos nas praias ( $\mu\text{g g}^{-1}/\text{pellet}$ ).....	24
Figura 1.17 - Concentração de PCBs em pellets recolhidos nas praias ( $\mu\text{g g}^{-1}/\text{pellet}$ ).....	25
Figura 1.18 - Concentração de DDT em pellets recolhidos nas praias ( $\mu\text{g g}^{-1}/\text{pellet}$ ).....	26
Figura 1.19 – Percentagem de detritos recolhidos com maior frequência globalmente para o ano de 2007 .....	27
Figura 1.20 – Dados da percentagem de detritos por tipo recolhidos em campanhas de limpeza de praia - 2007 .....	28
Figura 1.21 - Percentagem de detritos recolhidos com maior frequência globalmente para o ano de 2009. ....	29
Figura 1.22 - Dados da percentagem de detritos por tipo recolhidos em campanhas de limpeza de praia - 2009 (Ocean Conservancy, 2009). ....	30
Figura 1.23 - Variação em número do total de detritos recolhidos globalmente.....	31
Figura 2.1 Localização das áreas de amostragem.....	42
Figura 2.2 – Emissão total de vários poluentes em $\text{Kg ano}^{-1}$ (via aquática directa).....	43
Figura 2.3 – Emissão total de COT e Azoto em $\text{T ano}^{-1}$ (via aquática directa).....	44
Figura 2.4 - Emissão total de vários poluentes em $\text{Kg ano}^{-1}$ (via aquática indirecta).....	45
Figura 2.5 – Emissão total de COT e Azoto em $\text{T ano}^{-1}$ (via aquática indirecta).....	45
Figura 2.6 – Emissão total de cloretos em $\text{T ano}^{-1}$ (via aquática indirecta).....	46
Figura 2.7 – Praia da Cresmina Março, 2008. ....	47
Figura 2.8 – Vista geral da praia da Cresmina Março, 2009. ....	48
Figura 2.9 – Pormenor da areia da praia Fonte da Telha, 2009.....	49
Figura 2.10 – Esquema sequencial da metodologia adoptada no trabalho.....	51
Figura 2.11 – Pormenor de um dos quadrados de amostragem, Praia da Cresmina Março, 2008.....	52
Figura 2.12 - Pormenor de amostragem com utilização de um crivo, Praia da Cresmina Março, 2009. ....	53
Figura 2.13 – Filtros de onde foram retiradas as amostras de plástico por espectroscopia de infra-vermelhos. .	54

<i>Figura 2.14 – Amostra de microplástico a ser introduzida no compressor da célula diamante .....</i>	<i>56</i>
<i>Figura 2.15 – Espectroscópio de infra-vermelho.....</i>	<i>57</i>
<i>Figura 3.1 – Conjunto de diferentes plásticos para análise por espectroscopia de IV, 2008. ....</i>	<i>59</i>
<i>Figura 3.2 – Pellet de polipropileno com nafta adsorvida, ampliação 50x, 2009. ....</i>	<i>61</i>
<i>Figura 3.3 – Amostra de esferovite, ampliação 50x, 2009.....</i>	<i>62</i>
<i>Figura 3.4 – Amostra de plástico degradado (polietileno), ampliação 25x, 2009. ....</i>	<i>62</i>
<i>Figura 3.5 – Amostra de fio azul (poliéster), ampliação 50x, 2009.....</i>	<i>63</i>
<i>Figura 3.6 – Amostra de plástico verde (polipropileno) , ampliação 25x, 2009.....</i>	<i>64</i>
<i>Figura 3.7 – Amostra de plástico (polipropileno), ampliação 25x, 2009. ....</i>	<i>64</i>
<i>Figura 3.8 – Amostra de plástico arredondado (Polietileno), ampliação 50x, 2009. ....</i>	<i>65</i>
<i>Figura 3.9 – Amostra de plástico degradado (polipropileno), ampliação 50x, 2009. ....</i>	<i>66</i>
<i>Figura 3.10 – Amostra de plástico degradado (Polietileno), ampliação 25x, 2009. ....</i>	<i>66</i>
<i>Figura 3.11 - Classes de PAHs praia da Cresmina de 2008. ....</i>	<i>68</i>
<i>Figura 3.12 - Concentrações de PAHs na amostra de pellets coloridos da Praia da Cresmina, 2009. ....</i>	<i>69</i>
<i>Figura 3.13 - Concentrações de PAHs na amostra de pellets pretos da Praia da Cresmina, 2009. ....</i>	<i>70</i>
<i>Figura 3.14 - Concentrações de PAHs na amostra de pellets envelhecidos da Praia da Cresmina, 2009. ....</i>	<i>71</i>
<i>Figura 3.15 – Concentrações de PAHs na amostra de pellets brancos da Praia da Cresmina, 2009. ....</i>	<i>72</i>
<i>Figura 3.16 – Concentração de congêneros de PCB na amostra de pellets coloridos da praia da Cresmina, 2009. ....</i>	<i>74</i>
<i>Figura 3.17 - Concentração de congêneros de PCB na amostra de pellets pretos da praia da Cresmina, 2009. ....</i>	<i>75</i>
<i>Figura 3.18 - Concentração de congêneros de PCB na amostra de pellets envelhecidas da praia da Cresmina, 2009. ....</i>	<i>76</i>
<i>Figura 3.19 - Concentração de congêneros de PCB na amostra de pellets brancos da praia da Cresmina, 2009. ....</i>	<i>76</i>
<i>Figura 3.20 – Concentrações de DDE, DDD e DDT nas diferentes amostras de pellets da praia da Cresmina, 2009. ....</i>	<i>77</i>
<i>Figura 3.21 - Concentrações de PAHs na amostra de pellets coloridos da Praia da Fonte de Telha, 2009 .....</i>	<i>78</i>
<i>Figura 3.22 - Concentrações de PAHs na amostra de pellets pretos da Praia da Fonte de Telha, 2009.....</i>	<i>79</i>
<i>Figura 3.23 - Concentrações de PAHs na amostra de pellets envelhecidos da Praia da Fonte de Telha, 2009 .....</i>	<i>79</i>
<i>Figura 3.24 - Concentrações de PAHs na amostra de pellets brancos da Praia da Fonte de Telha, 2009 .....</i>	<i>80</i>
<i>Figura 3.25 – Concentração de congêneros de PCB na amostra de pellets envelhecidos da praia da Cresmina, 2009. ....</i>	<i>81</i>
<i>Figura 3.26 - Concentração de congêneros de PCB na amostra de pellets pretos da praia da Cresmina, 2009....</i>	<i>82</i>
<i>Figura 3.27 - Concentrações de DDE, DDD e DDT nas diferentes amostras de pellets da praia da Fonte da Telha, 2009.....</i>	<i>83</i>
<i>Figura 3.28 - Concentrações de PAHs nas classes de pellets, na praia da Fonte da Telha, 2009. ....</i>	<i>84</i>
<i>Figura 3.29 - Concentrações de PAHs nas classes de pellets, na praia da Cresmina, 2009. ....</i>	<i>85</i>
<i>Figura 3.30 - Concentrações de PCBs nas classes de pellets, na praia da Fonte da Telha, 2009. ....</i>	<i>85</i>
<i>Figura 3.31 - Concentrações de PCBs nas classes de pellets, na praia da Cresmina, 2009. ....</i>	<i>86</i>
<i>Figura 8.1 - Amostra por espectroscopia de IV fio verde, 2008. ....</i>	<i>109</i>
<i>Figura 8.2 – Resultado da base de dados da espectroscopia de IV para a amostra de fio verde, 2008. ....</i>	<i>110</i>

<i>Figura 8.3– Amostra da espectroscopia de IV esferovite, 2008.</i>	<i>110</i>
<i>Figura 8.4 - Resultado da base de dados do micro-FTIR para a amostra 2, 2008.</i>	<i>111</i>
<i>Figura 8.5 - Amostra da espectroscopia de IV aged pellet, 2008.</i>	<i>111</i>
<i>Figura 8.6 - Resultado da base de dados do micro-FTIR para a amostra 3, 2008.</i>	<i>112</i>
<i>Figura 8.7 - Amostra da espectroscopia de IV esponja, 2008.</i>	<i>113</i>
<i>Figura 8.8 - Resultado da base de dados do micro-FTIR para a amostra 4, 2008.</i>	<i>113</i>
<i>Figura 8.9 - Amostra da espectroscopia de IV para o Pellet preto, 2008.</i>	<i>114</i>
<i>Figura 8.10 - Resultado da base de dados do micro-FTIR para a amostra 5, 2008.</i>	<i>114</i>
<i>Figura 8.11 - Amostra da espectroscopia de IV Pellet branco, 2008.</i>	<i>115</i>
<i>Figura 8.12- Resultado da base de dados do micro-FTIR para a amostra 6, 2008.</i>	<i>115</i>
<i>Figura 8.13- Amostra da espectroscopia de IV Fio preto, 2008.</i>	<i>116</i>
<i>Figura 8.14- Resultado da base de dados do micro-FTIR para a amostra 7, 2008.</i>	<i>116</i>
<i>Figura 8.15- Amostra da espectroscopia de IV plástico vermelho, 2008.</i>	<i>117</i>
<i>Figura 8.16- Resultado da base de dados do micro-FTIR para a amostra 8, 2008.</i>	<i>117</i>
<i>Figura 8.17 - Amostra da espectroscopia de IV Pellet envelhecido, 2009.</i>	<i>118</i>
<i>Figura 8.18- Resultado da base de dados do micro-FTIR para a amostra 1, 2009.</i>	<i>118</i>
<i>Figura 8.19 - Amostra da espectroscopia de IV esferovite, 2009.</i>	<i>119</i>
<i>Figura 8.20 - Resultado da base de dados do micro-FTIR para a amostra 2, 2009.</i>	<i>119</i>
<i>Figura 8.21 - Amostra da espectroscopia de IV plástico degradado verde, 2009.</i>	<i>120</i>
<i>Figura 8.22 - Resultado da base de dados do micro-FTIR para a amostra 3, 2009.</i>	<i>120</i>
<i>Figura 8.23 - Amostra da espectroscopia de IV fio azul, 2009.</i>	<i>121</i>
<i>Figura 8.24 - Resultado da base de dados do micro-FTIR para a amostra 4, 2009.</i>	<i>121</i>
<i>Figura 8.25 - Amostra da espectroscopia de IV para plástico verde, 2009.</i>	<i>122</i>
<i>Figura 8.26 - Resultado da base de dados do micro-FTIR para a amostra 5, 2009.</i>	<i>122</i>
<i>Figura 8.27 - Amostra da espectroscopia de IV plástico vermelho, 2009.</i>	<i>123</i>
<i>Figura 8.28 - Resultado da base de dados do micro-FTIR para a amostra 6, 2009.</i>	<i>123</i>
<i>Figura 8.29 - Amostra da espectroscopia de IV plástico arredondado, 2009.</i>	<i>124</i>
<i>Figura 8.30 - Resultado da base de dados do micro-FTIR para a amostra 7, 2009.</i>	<i>124</i>
<i>Figura 8.31 - Amostra da espectroscopia de IV para plástico fino degradado, 2009.</i>	<i>125</i>
<i>Figura 8.32 - Resultado da base de dados do micro-FTIR para a amostra 8, 2009.</i>	<i>125</i>
<i>Figura 8.33 - Amostra da espectroscopia de IV para plástico degradado, 2009.</i>	<i>126</i>
<i>Figura 8.34 - Resultado da base de dados do micro-FTIR para a amostra 9, 2009.</i>	<i>126</i>

## ÍNDICE DE TABELAS

<i>Tabela 1.1 - Classificação de plâncton por tamanho.</i>	<i>10</i>
<i>Tabela 1.2 – Código de classificação de polímeros, estruturas e as suas aplicações.</i>	<i>17</i>
<i>Tabela 2.1 – Cronograma do plano de trabalho.</i>	<i>41</i>
<i>Tabela 2.2 – Especificações dos filtros usados.</i>	<i>54</i>
<i>Tabela 3.1 – Identificação das amostras de plástico processadas por espectroscopia de IV para 2008.</i>	<i>60</i>
<i>Tabela 3.2 - Identificação das amostras de plástico por espectroscopia de IV para 2009.</i>	<i>67</i>
<i>Tabela 3.3 – Resumo da nomenclatura de classes de PAHs.</i>	<i>68</i>
<i>Tabela 3.4 – Classes de congéneros de PCBs da análise laboratorial</i>	<i>73</i>
<i>Tabela 3.5 – Concentrações de derivados de PCB da praia da Cresmina.</i>	<i>77</i>
<i>Tabela 3.6 - Concentrações de derivados de PCB da praia da Fonte da Telha</i>	<i>82</i>
<i>Tabela 8.1– Dados do European Pollutant Emission Register.</i>	<i>104</i>
<i>Tabela 8.2 - Resultados mais frequentes de detritos recolhidos globalmente.</i>	<i>105</i>
<i>Tabela 8.3- Resultados mais frequentes de detritos recolhidos globalmente.</i>	<i>106</i>
<i>Tabela 8.4 - Comparação em número dos detritos recolhidos globalmente nas praias em 2007 e em 2009</i>	<i>106</i>
<i>Tabela 8.5 – Nomenclatura das classes de PAHs.</i>	<i>107</i>
<i>Tabela 8.6 - Sistema de identificação dos congéneros de PCB analisados,</i>	<i>108</i>
<i>Tabela 8.7 - Concentrações de PAHs para a praia da Fonte da Telha, 2009</i>	<i>127</i>
<i>Tabela 8.8 – Concentrações de PAHs para a praia da Cresmina, 2009.</i>	<i>128</i>
<i>Tabela 8.9 - Concentrações de PCBs para a praia da Fonte da Telha, 2009</i>	<i>129</i>
<i>Tabela 8.10 - Concentrações de PCBs para a praia da Cresmina, 2009</i>	<i>130</i>

# 1 Introdução

A dissertação de mestrado aqui apresentada tem como título *Microplásticos: O “Presente” Envenenado*, não sendo este título escolhido por mero acaso. A dissertação irá focar-se na recolha de plástico em duas praias do litoral português e em análises que foram feitas posteriormente para identificar não só os tipos de plástico presente como os poluentes adsorvidos a estes polímeros.

No título aparece a palavra *Presente* entre aspas, precisamente porque presente tem dois significados. Por presente envenenado, pode-se entender o momento em que vivemos, onde diariamente temos percepção dos danos ambientais causados aos solos, ar e água pela poluição de origem antropogénica.

*Presente envenenado* surge do facto do plástico ter sido criado para nos facilitar o quotidiano, e aos poucos termos sido levados a aplicá-los nas mais variadas formas em larga escala. No entanto, trata-se de um presente envenenado dado que pelo seu uso surgem efeitos prejudiciais à vida. Esta prenda envenenada, pela capacidade de adsorver poluentes orgânicos persistentes, pode ter efeitos potencialmente tóxicos.

Partindo deste enquadramento surge ainda associada a degradação do plástico no ambiente marinho que faz com que este assuma dimensões minúsculas, sendo facilmente confundido com partículas de comida por aves, peixe e mesmo zooplâncton. A ingestão do plástico contaminado causa problemas de bioacumulação dos POPs (Mato, 2001) em tecidos e biomagnificação ao longo da cadeia trófica dos oceanos e também para as espécies marinhas e terrestres que habitam as praias e as áreas limítrofes a estas (Derraik, 2002), ou seja o litoral.

## 1.1 Objectivos

A presente dissertação tem como objectivos, (1) a análise qualitativa dos plásticos recolhidos onde os polímeros são identificados recorrendo a técnicas de espectroscopia de infra-vermelhos (micro-FTIR) e a determinação das dimensões mais pequenas das partículas de plástico que é possível detectar; (2) a identificação e determinação por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (GC-MS), da concentração de POPs, particularmente PAHs, PCBs e DDT, adsorvidos a partículas de plástico recolhidas em duas praias do litoral português.

## **1.2 Litoral português**

O litoral português constitui uma zona de múltiplas e variadas potencialidades, sendo insubstituível quer como espaço lúdico, quer como espaço gerador de riqueza (Dias, 1990). Toda a área do litoral é bastante frágil e quando os usos a afectam e degradam, a sua recuperação torna-se extremamente difícil. Em 1993 a percentagem de população que habitava o litoral português era de 76%, sendo que 29% da área costeira encontrava-se ocupada com construção destinada a habitação, turismo, indústria e áreas portuárias. Estes usos implicaram uma grande quantidade de resíduos domésticos e industriais gerados. A pressão deste tipo de ocupação é ainda reforçada com a pressão turística sazonal que existe neste tipo de áreas (Melo, 1993).

Em 2005, a distribuição da população em Portugal Continental revelou também uma concentração no litoral, em particular na faixa que se estende do Minho à Península de Setúbal, como resultado do despovoamento de áreas no interior do país. Ao longo das últimas décadas, tem-se vindo a assistir, não só à litoralização da distribuição da população no Continente, mas sobretudo à sua crescente concentração em lugares urbanos: em 2001, mais de metade da população portuguesa residia em lugares com mais de dois mil habitantes, sendo que em Lisboa e na Região Autónoma da Madeira mais de 40% da população vivia em aglomerados urbanos com efectivos superiores a dez mil habitantes (INE, 2007).

A área costeira de Portugal Continental tem uma extensão de aproximadamente 950 km e é bastante diversa na morfologia e vulnerabilidade, sendo dominada por praias e arribas baixas, que correspondem respectivamente a 60% e 35% respectivamente, do seu comprimento (Santos, 2002).

A preocupação com os sistemas costeiros e dunares não é recente, mas tem aumentado consideravelmente ao longo das últimas décadas, devido a evidências claras de fenómenos como as alterações climáticas. Um exemplo dessas evidências é o recuo da linha de costa, causado essencialmente pela elevação do nível do mar, pela diminuição da quantidade de sedimentos fornecidos ao litoral, pela degradação antropogénica das estruturas naturais e por obras pesadas de engenharia costeira (GEOTA, 2008). Outro dos factores mais relevantes das alterações climáticas em Portugal Continental é o poder do nível do mar e de ondas de tempestades, que afectam o sistema costeiro devido às fortes energias cinéticas, tendo um curto período de retorno em eventos extremos de cheias (Santos, 2002). Estes factores causam alterações na dinâmica costeira nomeadamente a nível dos sistemas hidrológicos, ecológicos e sociais. A ocupação feita durante décadas levou não só à alteração das dinâmicas costeiras previamente existentes, mas também ao aumento da

poluição causada pela população que habita o litoral. Estas áreas, mais vulneráveis acumulam diversos tipos de materiais, como plásticos, metais, vidro e dejectos orgânicos. Historicamente, o mar foi local de depósito de diversos materiais e resíduos, sendo este problema ocultado pela densidade dos dejectos. Com a crescente introdução de materiais resistentes, leves e flutuantes, como é o caso dos plásticos, o problema passou a ser visível (Ribic, 1996).

As costas são zonas de interface dinâmica entre atmosfera, sedimento e mar, que dependem de vários factores que afectam os três compartimentos. Dentro da zona costeira, os movimentos de sedimento e nutrientes são causados por correntes aquáticas (ondulação e marés) e por correntes aéreas (ventos) (Spencer, 2003). Aliado a estas pressões naturais, surge o Homem, que modifica a paisagem tornando-a mais vulnerável. Dos problemas anteriormente referidos, aquele que tem principal interesse de estudo nesta dissertação é a poluição das praias, nomeadamente pela introdução de detritos terrestres e marinhos, nos sistemas dunar e aquático. Os detritos marinhos ou resíduos de materiais sólidos deixados nas praias são resíduos sólidos de origem natural ou antropogénica, introduzidos no ambiente oceânico com origem em fontes específicas, que serão descritas em maior detalhe no subcapítulo seguinte.

### **1.3 Origens do plástico**

Os detritos tornaram-se um problema de poluição persistente e difuso afectando todos os oceanos do planeta, causando lesões e, em casos extremos, a morte de um amplo número de animais marinhos e aves. As causas de morte devem-se ao aprisionamento de animais por detritos e pela ingestão de partículas, que facilmente são confundidas com alimento (Allsopp, 2006). A nível da microfauna aquática, os detritos marinhos são também um sério problema, pois a sua degradação leva a que estes atinjam dimensões reduzidas, fazendo com que integrem as cadeias alimentares aquáticas, conduzindo à morte de muitos organismos (Derraik, 2002). Os detritos marinhos mais comuns, que são responsáveis pelos efeitos referidos, são polímeros como plásticos (materiais sintéticos).

Por definição, polímeros são compostos químicos de elevada massa molecular, sendo formados por reacções de polimerização. A raiz da palavra “polímero” provém do Grego, onde *poli* significa “muitos/as” e *meros* significa “partes”. Os polímeros são macro moléculas formadas a partir de unidades estruturais denominadas monómeros, sendo que ao número de unidades estruturais repetidas numa macro molécula se dá o nome de grau de polimerização. A química dos polímeros começou a desenvolver-se nos anos vinte do século XX, e nessa altura a estrutura de muitas moléculas era já conhecida, excepto certos

materiais de propriedades invulgares como a gelatina, o algodão ou a borracha. Hoje, os polímeros de síntese abundam no nosso quotidiano, e se incluirmos a investigação levada a cabo por bioquímicos, pode dizer-se que cerca de 90% da investigação actual é feita na área dos polímeros (Chang, 1994). O plástico, do Grego “*plastikos*” que significa “moldável”, é um material sintético feito a partir de polímeros orgânicos que pode ser facilmente moldado devido à sua plasticidade mediante certas condições de temperatura, tornando-se posteriormente rígido, conforme o uso pretendido. Este material é bastante usado desde o século XX e o seu uso intensivo é hoje considerado um problema pela quantidade de resíduos que gera (Chang, 1994). As propriedades que tornam o plástico tão útil, como a estabilidade e resistência à degradação são as causas que o tornam perigoso para o ambiente. Os polímeros têm como vantagens a leveza, transparência, impermeabilidade, isolamento térmico, acústico e eléctrico, inalterabilidade e alongamento. Como desvantagens apresentam facilidade de combustão, toxicidade dos gases resultantes da combustão, possuem fraca resistência ao calor e elevada electricidade estática.

Os oceanos são um meio de passagem quotidiano (de navios e embarcações) e juntamente com as correntes marítimas ajudam a dispersão dos plásticos. Todas as correntes, aliadas à flutuabilidade dos plásticos, fazem com que estes se distribuam por áreas remotas, muito distantes do local de origem. A distribuição do plástico actualmente varia desde as regiões Polares até ao Equador, sendo que nas áreas litorais, a abundância de plásticos é maior. Várias organizações ambientais e centros de investigação dedicam-se a estudar os efeitos que os detritos marinhos causam a nível de fauna e flora, terrestre ou aquática, e os seus artigos referem que apesar do tema da poluição marinha por plásticos ser recente, já é possível encontrar informação disponível relevante acerca dos locais de acumulação de plástico nos oceanos, e estudos de contaminantes. No que diz respeito à acumulação de plástico, a informação incide nos vórtices que se formam na convergência das diferentes correntes oceânicas, nomeadamente no Oceano Pacífico. A Figura 1.1 mostra precisamente o Giro do Pacífico Norte, onde é possível identificar as várias correntes e a zona de convergência identificada pelo National Oceanic and Atmospheric Administration (NOOA). A Figura 1.2 mostra em pormenor algum do material capturado na área representada pelo rectângulo na Figura 1.1.



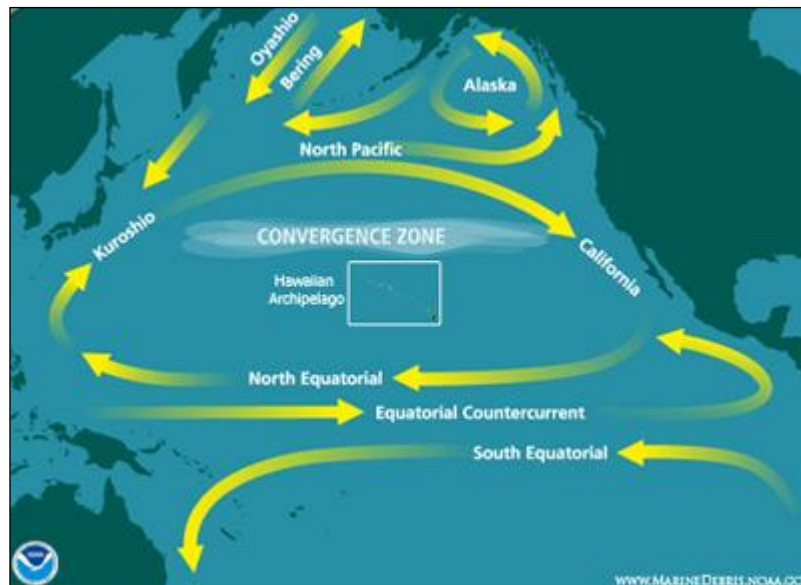


Figura 1.1 – Giro do Oceano Pacífico Norte (NOOA, 2008).



Figura 1.2 – Detritos marinhos encontrados na costa do Hawaii em 2002 (Algalita, 2008).

### 1.3.1 Categorias das fontes de detritos

A *United Nations Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Pollution* (GESAMP) estima que 80% dos detritos marinhos provenham de origem terrestre, e que os restantes 20% sejam de origem marítima. Se considerarmos que todas as fontes se encontram divididas dentro destes dois grupos, pode-se fazer uma subdivisão nas fontes terrestres em cinco categorias:

- Cheias;
- Descargas de águas combinadas;
- Abandono negligente de resíduos;

- Eliminação de resíduos sólidos (RS) e deposição de resíduos em aterros sanitários (AS) e
- Actividades industriais.

Dentro das fontes marítimas é possível fazer ainda uma subdivisão em quatro categorias principais (Allsopp, 2006):

- Detritos provenientes da pesca comercial;
- Detritos de actividades marítimas recreativas;
- Detritos de embarcações mercantes, militares, e de investigação e
- Detritos de plataformas offshore de exploração de petróleo e gás natural.

No que diz respeito às fontes terrestres, as chuvas fortes e as descargas de águas combinadas (contaminadas) criam percursos preferenciais de correntes que podem levar, em situações extremas, a cheias que transportam diversos materiais para rios e oceanos. Os resíduos existentes nas ruas são conduzidos directamente para o oceano, ou para praias (US-EPA, 2002). No caso das cheias, os sumidouros deixam de ter capacidade de escoamento, libertando e misturando as águas residuais com a água da chuva. A lavagem de ruas transporta, no caso de áreas urbanas limítrofes de zonas litorais, resíduos e detritos variados provenientes de todos os usos humanos a nível de consumo e higiene (como embalagens, preservativos, aplicadores de tampões e seringas) (US-EPA, 2002).

O abandono negligente de resíduos é a principal causa terrestre da distribuição de detritos nas praias, causada pelos frequentadores sazonais, sendo que os resíduos que estes abandonam tornar-se-ão detritos marinhos. Aqueles que são encontrados com mais frequência são pontas de cigarros, embalagens de comida e de refrigerantes, brinquedos de plástico, entre outros. Os pescadores, também frequentadores das praias, embora não de um modo sazonal mas continuado, poluem as praias com caixas de esferovite que usam nas lotas, e com redes de plástico usadas na pesca (Allsopp, 2006).

Por outro lado, é necessário pensar de forma global para termos percepção que a maioria dos detritos que chega à praia vem directamente do mar, através de correntes marítimas tal como referido anteriormente com o exemplo do Giro do Pacífico. Para melhor exemplificar a quantidade de detritos que chegam ao mar, foram consultados estudos efectuados na Europa para o Oceano Atlântico Norte (Barnes & Milner, 2005) e para o Mar Mediterrâneo (Aliani, 2003), que apresentam como resultados a densidade de detritos para ambos os casos. No que se refere ao primeiro caso a densidade de detritos variava entre 0 a 20 items/km<sup>2</sup>, sendo a maior densidade registada localizada nos limites do Reino Unido e

Nordeste Europeu. No Canal da Mancha foram registadas densidades de detritos que variavam entre os 10 e mais de 100 itens/ km<sup>2</sup>. Já para o caso do Mar Mediterrâneo, em 1997 a densidade de detritos variava de 15 a 25 itens/ km<sup>2</sup>, mas no ano 2000 a variação era de 1,5 a 3 itens/ km<sup>2</sup>. A metodologia foi semelhante para ambos os estudos, sendo feitas as medições com base em avistamentos, com marcações GPS dos locais, para posteriormente fazerem a contagem. No estudo de Aliani (2003), foram ainda utilizadas redes para colheita de detritos. A explicação para a reduzida concentração em apenas três anos está associada às condições meteorológicas e à variabilidade das correntes oceânicas aquando da recolha de dados (Allsopp, 2006). Estes dados parecem demonstrar que o mar é o local de acumulação e depósito de materiais e detritos existentes no Litoral, sendo o receptor final de todos os detritos gerados em terra. Apesar da explicação da redução de densidade num período de três anos, é importante ter em conta que os detritos não foram removidos do mar, mas transportados por correntes marítimas para outras localizações diferentes das dos pontos de amostragem do caso de estudo.

Outro dos problemas referidos é a existência de aterros sanitários nas proximidades das linhas de costa ou perto de rios, pois são uma fonte da entrada de materiais nas correntes, pelo transporte e deposição de resíduos. Os despejos ilegais de resíduos por parte de indústrias em massas de água ou nas proximidades destas leva ainda a um aumento da concentração de partículas e detritos (US-EPA, 2002).

Os detritos marinhos associados a fontes de origem marítima provêm da pesca comercial; de actividades de lazer em barcos recreativos; de usos mercantis, militares e de investigação; e por último plataformas de exploração de gás e oleodutos, como foram referidos anteriormente.

A pesca comercial gera detritos para o mar, pela degradação dos utensílios de pesca utilizados, como por exemplo redes, caixas de esferovite, linhas, fios e cordas, caixas de isco, sacos de plástico e resíduos domésticos (US-EPA, 2002). Os pequenos barcos recreativos e de lazer despejam resíduos como sacos, embalagens de comida e utensílios de pesca. Esta actividade em pequena escala não é fiscalizada, no entanto, para grandes navios e cruzeiros existe já legislação específica quanto ao despejo de detritos.

As actividades mercantis, militares e de investigação libertam ocasional e/ou acidentalmente resíduos contidos em reservatórios de carga. Os meios de transporte variam de embarcações médias a grandes navios de carga. Diariamente são libertados resíduos sólidos, por fugas indesejadas, que resultam em detritos marinhos, sendo este impacte possível de ser minimizado caso os resíduos e tanques se encontrem devidamente vedados nestas embarcações (US-EPA, 2002).

As actividades relacionadas com plataformas de gás e oleodutos podem gerar deliberada ou acidentalmente para o ambiente marinho materiais como capacetes, luvas, recipientes de armazenamento de combustíveis, entre outros. A exploração subaquática e a extracção de recursos contribuem também para a formação de resíduos marinhos (US-EPA, 2002).

O tipo de resíduos que chega ao ambiente marinho mudou bastante nos últimos 30 a 40 anos devido ao aumento do uso de plásticos e materiais sintéticos. O plástico degrada-se lentamente no oceano (Moore, 2001). Assim, e como resultado do uso continuado de plásticos na indústria e da longevidade dos plásticos é provável que a quantidade de plásticos existentes no oceano aumente com o tempo.

Encontra-se documentado o aumento da acumulação de detritos entre médias e altas altitudes de costas do hemisfério sul, assim como o aumento de densidade de detritos encontrados em zonas costeiras remotas dos continentes, como ilhas e atóis no Atlântico e Pacífico (Barnes & Milner, 2005). Nos atóis (recifes de coral costeiros existentes perto de zonas vulcânicas e que funcionam como importantes reservas de biodiversidade) os detritos entram em conflito directo com a formação do recife de coral, degradando este frágil ecossistema.

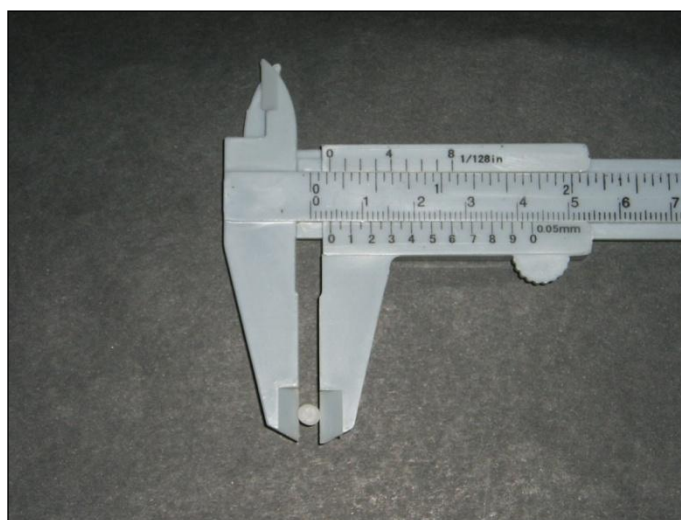
Como foi anteriormente referido o mar encontra-se extremamente poluído devido a múltiplas actividades levadas a cabo diariamente nas zonas costeiras, mas também devido à circulação oceânica. O plástico acaba ainda por ser levado por correntes superficiais para locais distantes dos de origem tendo efeitos prejudiciais para as espécies oceânicas e para os ecossistemas costeiros (US-EPA, 2002). O plástico vindo do mar vai-se degradando lentamente muito acaba por ser lançado nos areais, sob várias formas, mas a mais preocupante são as pequenas pastilhas de diâmetro inferior a 5mm, que se chama em inglês *pellets*.

Os *pellets* (Figuras 1.3 e 1.4) são pequenas pastilhas mais ou menos achatadas, que variam entre 2 a 5 mm de diâmetro. Surgem como resultado da degradação dos vários plásticos, mas na forma inicial de produção são a matéria-prima granulada que serve por exemplo para o fabrico de embalagens e revestimentos. Os *pellets* são também libertados no ambiente marinho por fugas acidentais durante a produção, processamento, transporte e manuseamento por parte de indústrias. A sua presença está fortemente documentada e é referida em inúmeros artigos científicos, assim como a elevada capacidade de adsorção de poluentes orgânicos. Alguns autores quantificam o potencial de adsorção de POPs ao

plástico, nomeadamente PCBs (Endo, 2005) (Mato, 2001); DDE (Mato, 2001) e outros contaminantes hidrofóbicos (Teuten, 2007), sendo os pioneiros deste tipo de investigação.



**Figura 1.3 – Pellets de polipropileno recolhidos no Japão (Takada, 2001).**



**Figura 1.4 – Medição do diâmetro dos *pellets* em laboratório.**

A persistência destes materiais no ambiente devido às longas cadeias de polimerização, leva a uma degradação lenta. Associado à elevada persistência, a baixa densidade dos plásticos relativamente à água faz com que estes consigam flutuar ficando visíveis nas massas de água. Desta forma, e por se encontrarem sujeitos a variadas condições meteorológicas, podem quebrar-se por acção mecânica, química, térmica ou por foto-oxidação (radiação ultra-violeta), em fragmentos cada vez mais pequenos. Eventualmente estes fragmentos tornar-se-ão tão pequenos ou mesmo menores que grãos de areia, podendo integrar cadeias tróficas de organismos aquáticos.

O plástico tem a capacidade de adsorver compostos hidrófobos, como por exemplo o Dicloro-Difenil-Tricloroetano (DDT), Bifenis Policlorados (PCBs), Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (PAHs), entre outros. Estas substâncias podem acumular-se em tecidos nos organismos, e conseqüentemente passarem para a cadeia alimentar (Allsopp, 2006). Apesar de este autor referir que os fragmentos dos microplásticos atingem dimensões de grãos de areia, é necessário ter em conta que de acordo com a escala de Wentworth, o diâmetro dos grãos de areia varia entre 64 µm (areia fina) e 2 mm (areia grossa) (El-Shaarawi, 2001). Deste modo, se as partículas de plástico atingirem as dimensões mais pequenas de 64 µm, os grupos de plâncton afectados são aqueles que terão dimensões superiores e que irão ingerir as minúsculas partículas de plástico degradado. Um dos critérios de classificação do plâncton faz-se através do tamanho que os diferentes organismos apresentam. De acordo com a tabela 1.1, podemos observar que apenas as divisões de plâncton superiores (micro, meso, macro e megaplâncton) em dimensão às partículas de plástico podem incorporar as mesmas.

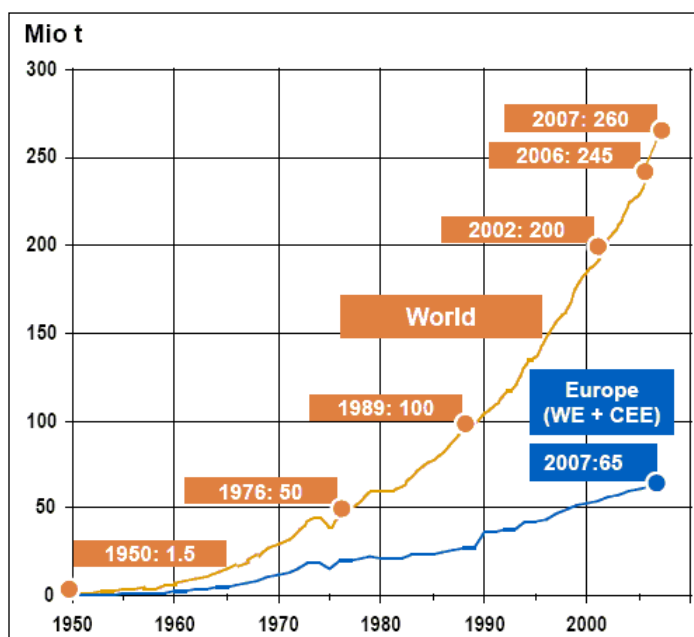
**Tabela 1.1 - Classificação de plâncton por tamanho (adaptado de Omori, 1992).**

<b>Grupo</b>	<b>Escala</b>	<b>Principais organismos</b>
Megaplâncton	> 20 cm	Metazoários; ex. Alforreca
Macroplâncton	2-20 cm	Metazoários; ex. Pterópodes; Quaeognatas
Mesoplâncton	0.2-20 mm	Metazoários; ex. Copépodes
Microplâncton	20-200 µm	Eucariontes protistas de maiores dimensões; metazoários juvenis/pequenos
Nanoplâncton	2-20 µm	Pequenos protistas eucariontes
Picoplâncton	0,2-2 µm	Pequenos protistas eucariontes; bactérias
Femtoplâncton	< 0,2 µm	Vírus marinhos

## **1.4 A indústria dos plásticos**

A indústria de produção de polímeros surgiu para colmatar as necessidades de materiais mais leves, reutilizáveis e com inúmeras aplicações práticas na vida quotidiana. A PlasticsEurope fornece relatórios anuais de mercado dos plásticos para a Europa. No que se refere à procura e oferta de plásticos, o acréscimo médio global de produção e consumo aumentou cerca de 9% todos os anos desde 1950, por outras palavras, a produção de plásticos a nível mundial passou de 1,5 milhões de toneladas em 1950 para 260 milhões de toneladas em 2007, como indicado na figura 1.5. A produção europeia de plásticos em 2007, encontrava-se em 65 milhões de toneladas, correspondendo a 25% da produção mundial. É de interesse focar que no gráfico da figura 1.5 estão incluídos termoplásticos, elastómeros,

adesivos, revestimentos e vedantes, e fibras de polipropileno e que não são incluídas fibras de politereftalato de etila (PET), de poliamidas (PA) como o nylon, ou poliacrílico (revestimento) (PlasticsEurope, 2007).

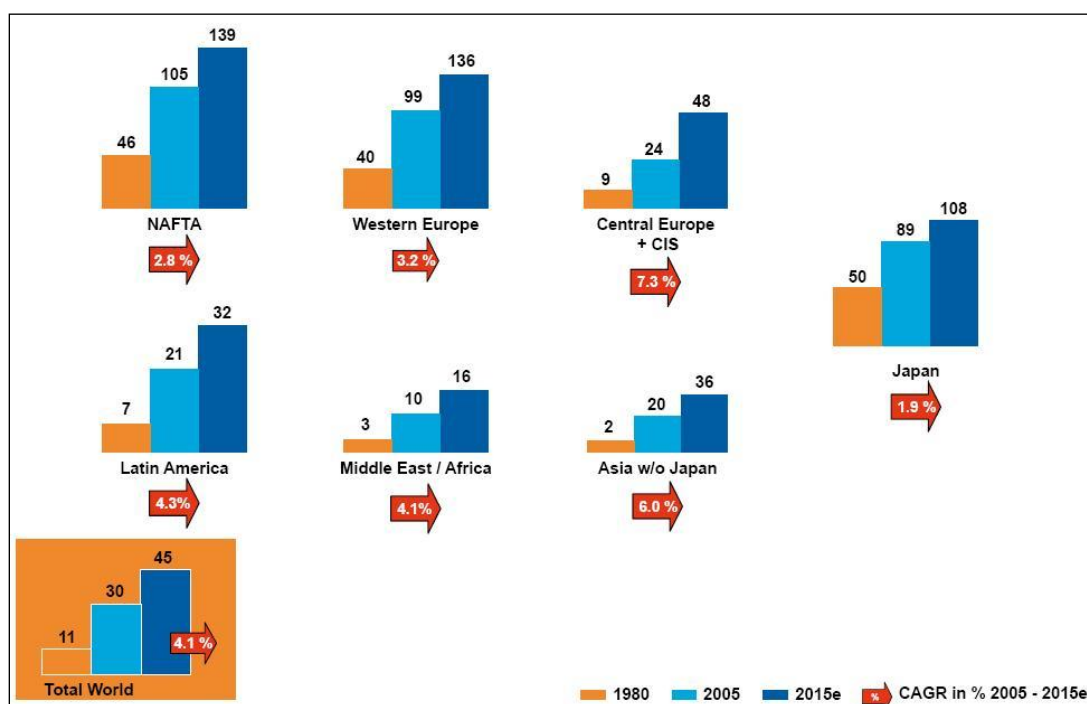


**Figura 1.5 – Produção mundial e europeia de plástico (Fonte: PlasticEurope Market Research Group, 2007).**

Segundo a mesma fonte, uma análise do consumo de materiais de plástico *per capita* indica que o consumo cresceu para 100 Kg nos países NAFTA<sup>1</sup> e na Europa Ocidental<sup>2</sup>, com um potencial de crescimento para 120 Kg *per capita* no ano 2010, e para 140 Kg no ano 2015. O maior potencial de crescimento desta tendência é esperado para as economias emergentes asiáticas, à excepção do Japão, onde actualmente o consumo *per capita* é de 20 Kg. No contexto europeu é expectável que os novos Estados Membros tenham o maior acréscimo, visto tratarem-se de economias em desenvolvimento. A média actual de consumo *per capita* varia entre 50 e 55 Kg, e é um pouco maior que a metade da dos antigos Estados Membros. A figura 1.6 ilustra a procura de plástico *per capita* e a tendência potencial de crescimento para as diferentes regiões do globo (PlasticsEurope, 2007).

<sup>1</sup> North American Free Trade Agreement (Canadá, Estados Unidos da América e México)

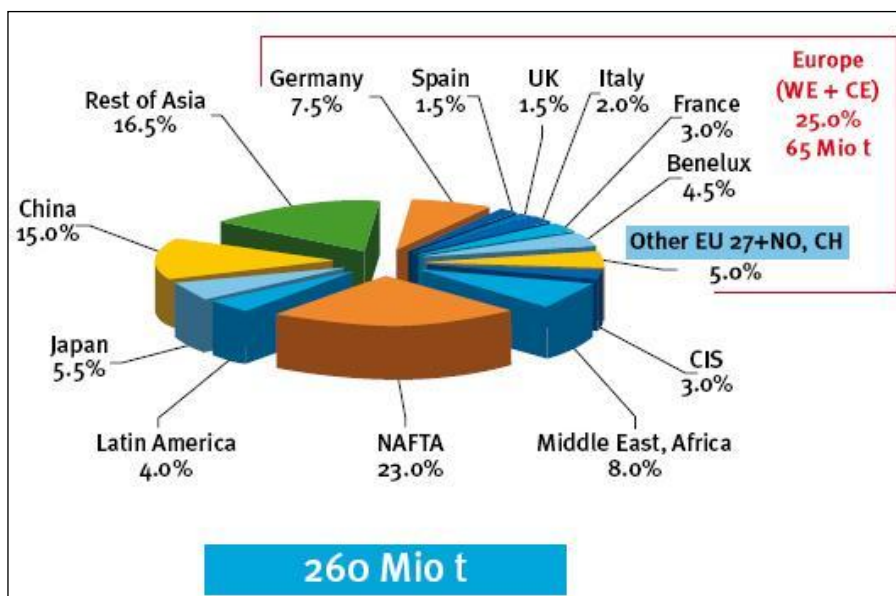
<sup>2</sup> Alemanha, Áustria, Bélgica, França, Liechtenstein, Luxemburgo, Mónaco, Países Baixos e Suíça.



**Figura 1.6 – Procura de plástico pela indústria *per capita* e por região (Fonte: PlasticEurope Market Research Group, 2007).**

A União Europeia 27 aliada à Noruega e à Suíça representam 25% da produção total mundial de plástico com cerca de 65 milhões de toneladas por ano, um valor ligeiramente superior ao dos países NAFTA com 23%. Na Europa, as unidades de produção de plástico encontram-se bem distribuídas. A Alemanha é o maior produtor, contando com 7,5% da produção total, seguido pelo Benelux (4,5%), França (3%), Itália (2%) e o Reino Unido e Espanha (1,5%), como representado na figura 1.7 (PlasticsEurope, 2007).

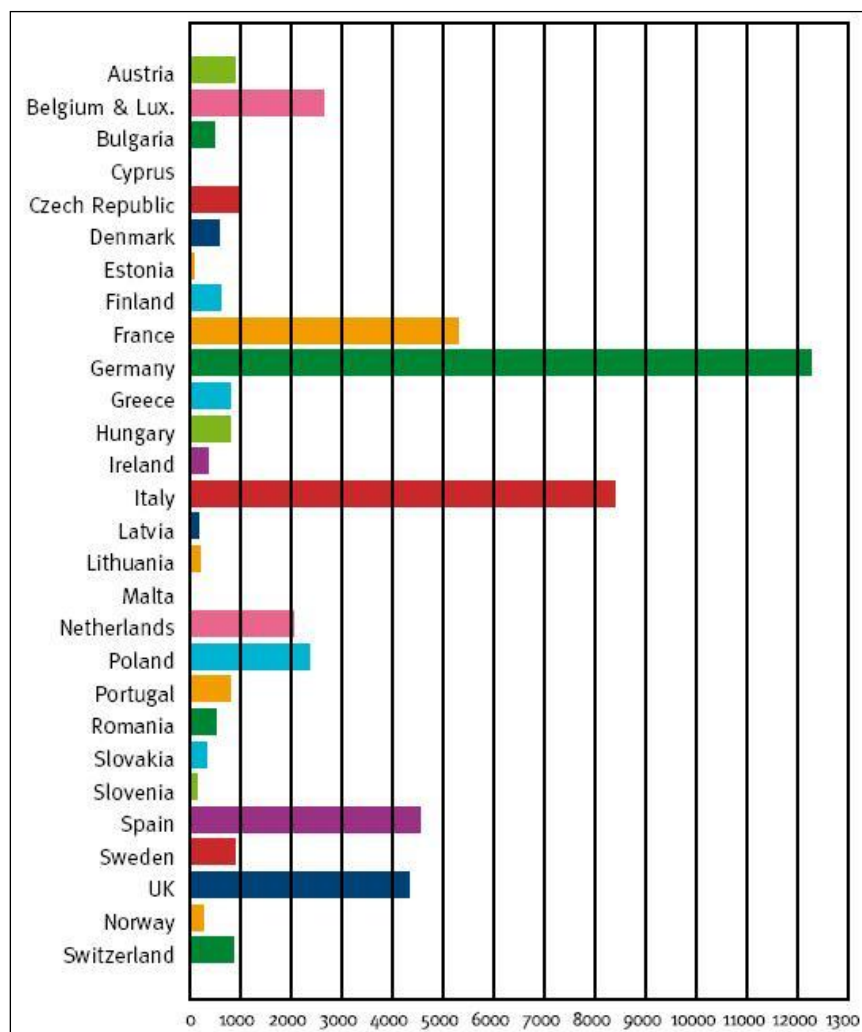




**Figura 1.7 – Produção mundial de plástico em 2006 (Fonte: PlasticEurope Market Research Group, 2007).**

A procura de plásticos da União Europeia 27 conjuntamente com a Noruega e a Suíça foi de 52,5 mil de toneladas. A figura 1.8, expressa a procura de matéria-prima (*virgin resin pellets*) para a transformação em plástico, por tonelagem (KT), para cada país da União Europeia. Os países com maior procura de plástico para fins industriais são a Alemanha e a Itália, que em conjunto, representam cerca de 40% da transformação de matéria-prima para a produção de plásticos. Em relação aos novos estados membros, a Polónia tem a maior conversão de plástico da Europa (2,35 milhões de toneladas). A Hungria e a República Checa encontram-se a cerca de metade deste nível. De qualquer forma é expectável que as indústrias transformadoras venham a crescer significativamente nos novos Estados Membros nos próximos anos (PlasticsEurope, 2007).

Segundo a PlasticsEurope, todos os países da União Europeia mostraram um acréscimo da procura e produção de plásticos de 2005 para 2006. Na Europa Ocidental a média de subida na produção foi de 3,5%, sendo que alguns países como a Áustria, Alemanha, e Portugal subiram 6%. Nos novos estados membros, como a Polónia, a República Checa e a Hungria o crescimento foi de 12%, reflectindo desta forma o potencial de crescimento destes países.



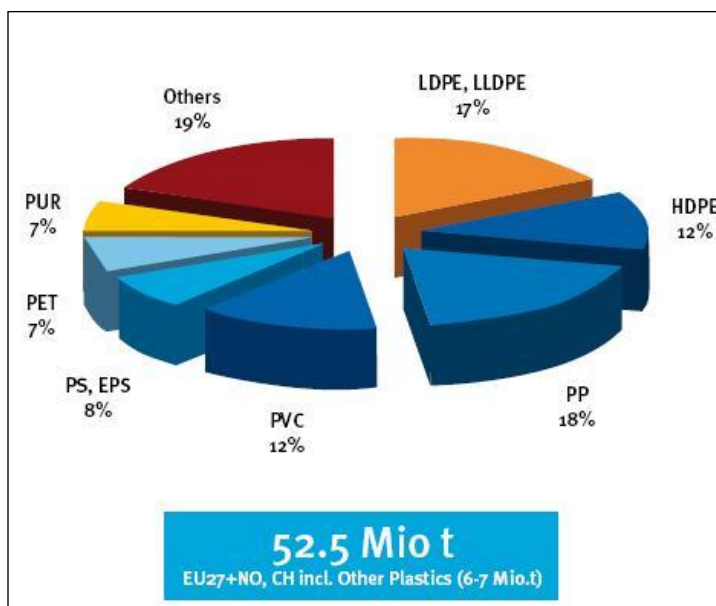
**Figura 1.8 – Procura de plástico pela indústria por país na Europa (k T ano<sup>-1</sup>) (Fonte: PlasticEurope Market Research Group, 2007).**

### 1.4.1 Código de classificação de polímeros plásticos

Existem cerca de 20 grupos distintos de plásticos, cada um com inúmeras qualidades e características possibilitando a melhor escolha para cada aplicação específica. Os cinco grupos mais importantes são:

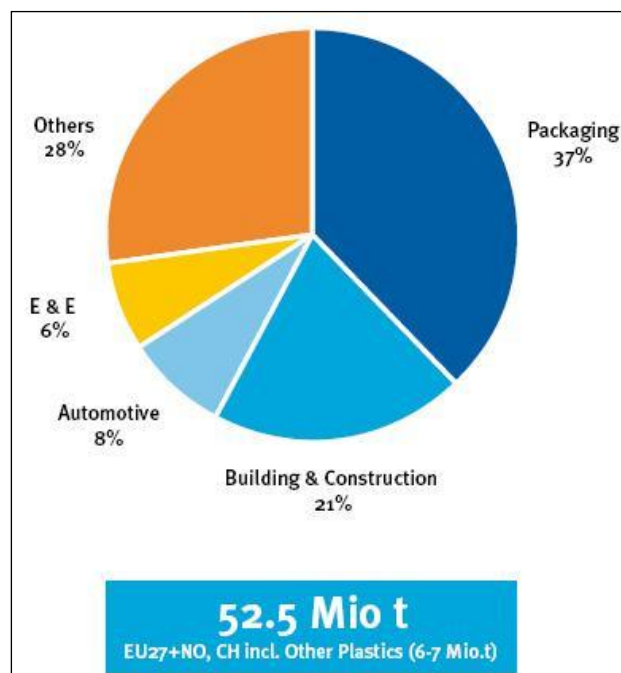
- polietileno (PE) - onde se incluem LDPE (Low Density Polyethylene), LLDPE (Linear Low Density Polyethylene) e HDPE (High Density Polyethylene),
- polipropileno (PP),
- policloreto de vinil (PVC),
- poliestireno (PS) e
- politereftalato de etila (PET).

Em conjunto os cinco grupos representam 75% da procura de plástico na Europa. Durante o ano de 2006, os grupos anteriormente referidos sofreram um aumento na procura por parte das indústrias transformadoras, com variações de aumento de 3 a 8%. No ano de 2007, como se pode observar pela figura 1.9, o crescimento variou entre 0,5 e 7%, com uma média de 3%. A maior fatia nesta figura, corresponde ao grupo dos LDPE e LLDPE, com 17% de procura, por serem mais flexíveis que o HDPE, e por isso mais facilmente usado na indústria (PlasticsEurope, 2007).



**Figura 1.9 - Procura de plástico por tipo de matéria-prima (Fonte: PlasticEurope Market Research Group, 2007).**

No que diz respeito aos usos do plástico, a produção de embalagens representa a maior fatia da produção europeia, como uso final do plástico, correspondendo a 37%, seguido pelo sector da construção com 21%. O uso no sector automobilístico e equipamentos eléctricos e electrónicos (E&E) correspondem respectivamente a 8% e 6%. Por último, usos nos sectores médicos e recreativos, assim como outros usos correspondem a 28%, como se pode observar pela figura 1.10 (PlasticsEurope, 2007).




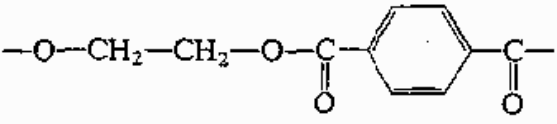

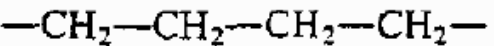

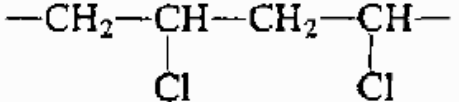

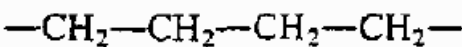

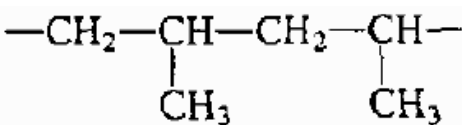

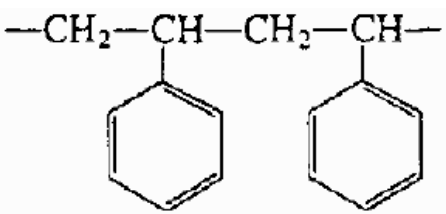

**Figura 1.10 - Procura de plástico de acordo com o uso final a que se destina (Fonte: PlasticEurope Market Research Group, 2007).**

Tendo em conta a perspectiva económica internacional e a tendência de crescimento da produção de plástico, compreende-se que este tipo de materiais exista em grande quantidade e que sejam de fácil acesso no quotidiano europeu e mundial. Além da oferta e da procura, deve-se ter em consideração a análise do ciclo de vida do plástico, uma vez que este tipo de análise permite fazer uma avaliação integrada de todos os impactes ambientais associados a determinado produto, desde a matéria-prima até ao fim de uso e a sua redução, reutilização e/ou reciclagem.

A importância de se conhecer o ciclo de vida de determinado produto incide na identificação das oportunidades de minimização de impactes desse produto. Apesar de vários países europeus e norte-americanos estarem a realizar análises de ciclo de vida de produtos de plástico, na tentativa de minimizar os seus impactes, uma grande parte dos plásticos é negligentemente abandonado.

Numa tentativa de minimização de impactes e facilitação da recolha selectiva de plásticos foi criado um código de classificação consoante os critérios de reciclagem. De acordo com estes, os plásticos encontram-se divididos em 7 famílias, que se distinguem pelos usos que constam na tabela 1.2.

**Tabela 1.2 – Código de classificação de polímeros, estruturas e as suas aplicações (adaptado de D.A. Katz, 1998).**

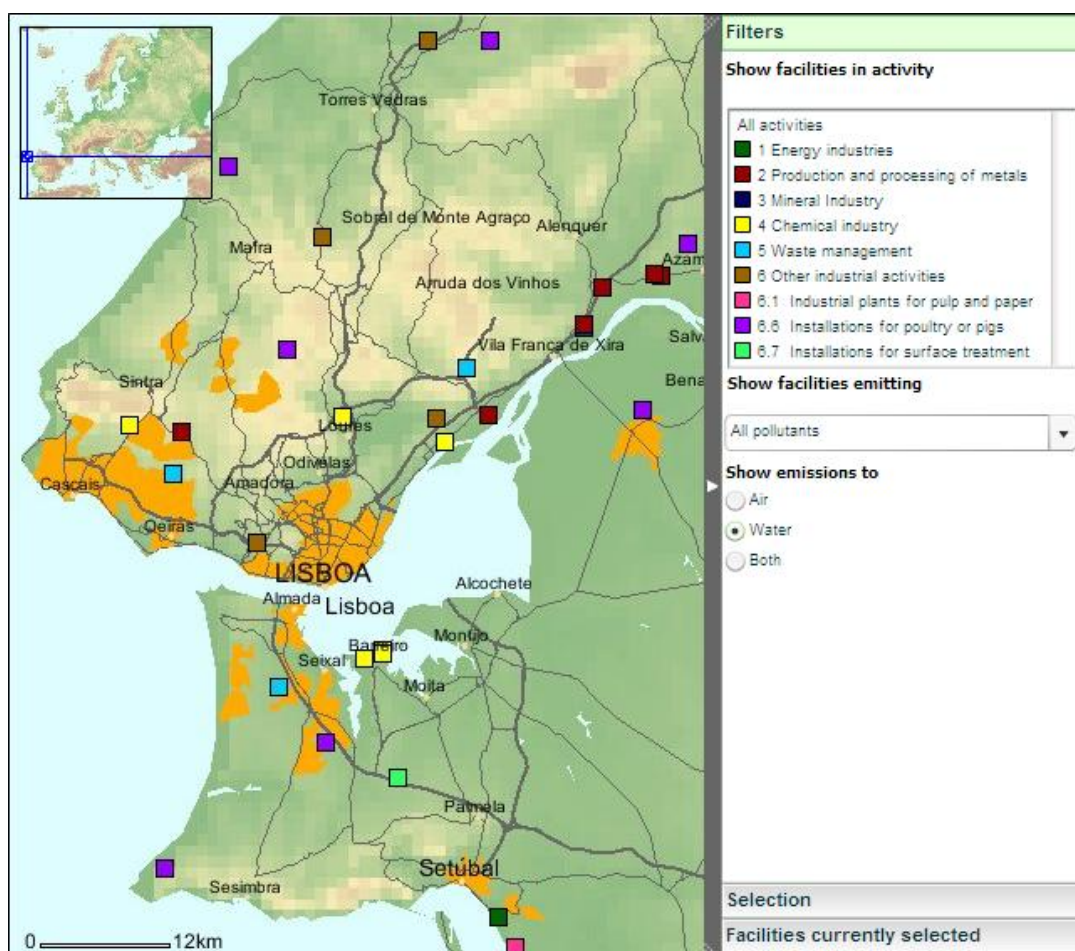
Rótulo de reciclagem	Principais usos	Polímero
 <b>PET</b>	Garrafas de refrigerantes, de óleos de cozinha e boiões.	 Politereftalato de etila (PET)
 <b>HDPE</b>	Garrafas de detergentes, pacotes de leite e garrafas de compressão.	 High density polyethylene – Polipropileno de alta densidade
 <b>PVC</b>	Tubos de canalização, vedações, capas impermeáveis, discos de vinil.	 Policloreto de vinila (PVC)
 <b>LDPE</b>	Sacos de plástico, contentores, capas impermeáveis.	 Low density polyethylene – Polipropileno de baixa densidade (pode conter algumas ramificações)
 <b>PP</b>	Tampas de garrafas de água, palhas de beber, fibras industriais, recipientes usados no forno microondas.	 Polipropileno (PP)
 <b>PS</b>	Brinquedos, copos de bebidas, cassetes VHS, embalagens de comida <i>take-away</i> .	 Poliestireno (PS)
 <b>Other</b>	Recipientes de comida como <i>tupperwares</i> , recipientes de ketchup.	Outros tipos de resinas, plásticos, alguns contentores (ex. Poliuretano, Poliamida)

Em suma, a nível europeu e mundial existem tendências de crescimento de procura de plásticos por parte das indústrias, mas também se observa uma preocupação a nível da reciclagem, com o surgimento de várias indústrias que completam o ciclo de vida dos plásticos, dando-lhes a possibilidade de um novo uso.

Este tipo de práticas é uma mais-valia económica, social e ambiental, pois reduz a acumulação progressiva de resíduos, permite a poupança de matérias-primas provenientes de combustíveis fósseis (petróleo), reduz o consumo de energia no fabrico de materiais plásticos, fornece novos postos de trabalho e reduz os encargos com a remoção e tratamento de resíduos sólidos urbanos (RSU).

#### **1.4.2 European Pollutant Emission Register**

Com o intuito de saber as principais fontes de poluição foi efectuado um levantamento de dados baseado no *European Pollutant Emission Register* (EPER), para a área envolvente aos locais em estudo. Esta base de dados relativa às principais emissões de diferentes substâncias por parte das indústrias, para a água e o ar, permite a identificação das fontes poluidoras quer por indústria quer por contaminante. Trata-se de uma ferramenta útil na identificação de substâncias introduzidas no ambiente aquático e que facilmente podem ser adsorvidas ao plástico. A informação disponível no EPER refere-se apenas a dois anos (2001 e 2004), tendo-se optado por fazer a caracterização de contaminantes para o ano de 2004, por ser o ano mais recente. A figura 1.11 mostra para área afectada aos locais de estudo, as principais fontes de poluição aquática existentes, de acordo com o EPER.



**Figura 1.11 – Distribuição de indústrias na área de estudo (EPER, 2008).**

A informação relativa à distribuição das indústrias e ao levantamento de dados efectuado, encontra-se descrita na Tabela 8.1 em anexo.

Tendo como ponto de partida o EPER e como objectivo a determinação da concentração de POPs no plástico, foram consultados estudos de referência acerca de poluição costeira e a adsorção de POPs, que se encontram referidos no subcapítulo seguinte.



## 1.5 Adsorção de POPs e Poluição Costeira

A poluição costeira é definida como o conjunto de processos naturais (e.g. vulcanismo) e/ou induzidos pelo Homem (poluição) que afectam o ambiente e as populações costeiras. Assim, os problemas costeiros englobam poluição das praias, erosão da linha de costa, cheias costeiras e perda de biodiversidade (Spencer, 2003), entre outros.

As áreas costeiras encontram-se mais sujeitas à poluição que as zonas interiores do país, devido a factores como a fixação populacional e a actividade industrial. Como se pode identificar através do EPER, a maioria das áreas industriais encontra-se localizada no litoral do país. A indústria aliada à concentração populacional necessita de *inputs* diários que acabam por gerar bastantes desperdícios, e que nem sempre levam o tratamento ou fim necessários. Aliado ao problema que os desperdícios representam, os fenómenos naturais são muitas vezes a causa da mistura entre poluentes expelidos pelas indústrias e águas residuais, especialmente no caso de cheias e enxurradas que ocorrem nas zonas limítrofes das áreas costeiras. Os plásticos provenientes destas zonas entram directamente nos cursos de água (rios e ribeiras) onde posteriormente são arrastados para o mar. O oceano é então o receptor final de todas as descargas existentes na costa e nas zonas interiores (Allsopp, 2006).

De acordo com a plataforma *International Pellet Watch* (IPW), após investigação da adsorção de compostos orgânicos no plástico, os resultados mostram a existência de alguns tipos de compostos que facilmente são adsorvidos pelos microplásticos. A figura 1.12 mostra os principais poluentes descritos nos estudos da IPW.

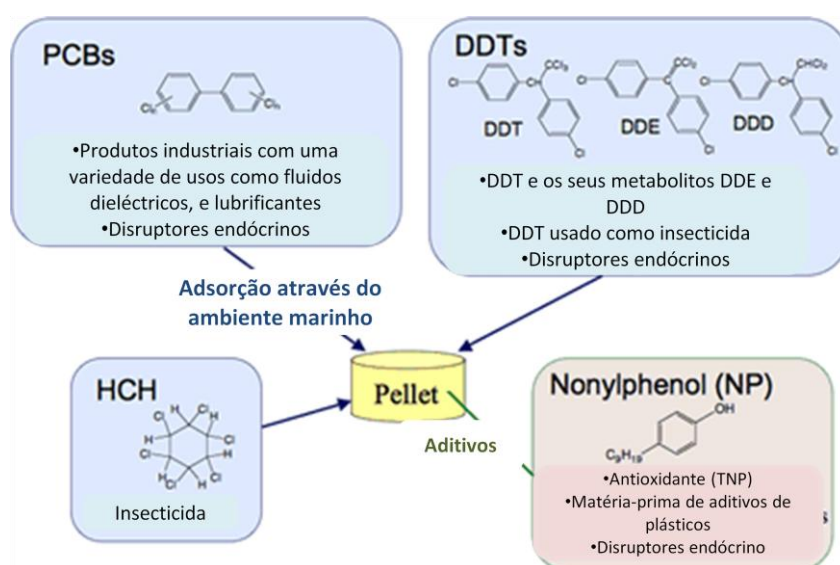


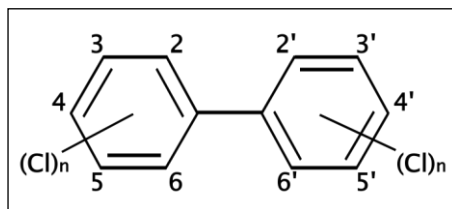
Figura 1.12 – Principais poluentes orgânicos adsorvidos ao plástico (adaptado de International Pellet Watch, 2008).



A partir da bibliografia consultada optou-se por estudar duas famílias de POPs mais comuns (PCBs e PAHs), que representam a maior taxa de adsorção pelo plástico assim como as consequências mais nefastas para os organismos e o ambiente.

### 1.5.1 Bifenis-policlorados (PCBs)

Os PCBs pertencem a uma família de compostos químicos orgânicos sintéticos conhecidos como bifenis-policlorados (Figura 1.13). Foram produzidos desde 1929 e banidos em 1979, devido à sua ampla toxicidade. São compostos não inflamáveis, com bastante estabilidade química, possuem pontos de ebulição elevados e funcionam como isolantes eléctricos. Devido às suas características, os PCBs foram usados em centenas de indústrias e aplicações comerciais incluindo equipamentos eléctricos, hidráulicos e de aquecimento; em plásticos; em pigmentos e tintas; e muitas outras aplicações industriais (EPA, 2008).



**Figura 1.13 – Estrutura química geral de um PCB (Takada, 2001)**

Apesar de comercialmente banidos em muitos países desde 1979 ainda é possível encontrá-los em diversos materiais e produtos. Os produtos que contêm PCBs incluem óleos usados em motores e sistemas hidráulicos, transformadores de corrente, adesivos e plásticos. Os PCBs usados nestes produtos resultam de misturas químicas feitas de acordo com a variedade de bifenis-policlorados conhecidos, dando-se a estes compostos modificados o nome de congêneres. O nome do congénere especifica a posição e o número total de substituintes de moléculas de cloro. Em 1980 foi estabelecido um sistema numérico para cada um dos diferentes 209 congêneres conhecidos de PCB.

Actualmente os PCBs são libertados no ambiente por descargas ilegais, má manutenção e gestão de aterros sanitários de resíduos perigosos, fugas ou libertação a partir de transformadores que contenham estes compostos, entre outros.

No ambiente os PCBs são compostos persistentes, e como tal, permanecem na sua forma inalterada durante longos períodos de tempo, mesmo quando expostos ao ar, água ou solo. A sua mobilidade é outro problema grave, pois percorrem grandes distâncias, tendo já sido descobertos na neve no continente americano e na água do mar em áreas distantes dos locais de emissão. Como consequência, podem encontrar-se PCBs em todo o globo. Os PCBs acumulam-se em tecidos adiposos, sendo facilmente encontrados nas folhas de

algumas plantas, assim como em organismos aquáticos. Ao ingerirmos peixe contaminado com estas substâncias passamos a estar expostos aos efeitos tóxicos destes compostos (EPA, 2008).

Estudos bioquímicos revelam que os PCBs causam uma variedade de efeitos adversos à saúde humana, uma vez que estes compostos actuam como disruptores endócrinos; são cancerígenos, causam doenças imunotoxicológicas, desordens reprodutivas e de desenvolvimento ao nível dos sistemas imunitário e nervoso.

### 1.5.2 Dicloro-difenil-tricloroetano (DDT)

O DDT é um pesticida organoclorado sintético formado pela reacção entre cloro e clorobenzeno, usando como catalisador ácido sulfúrico (figura 1.14). Inicialmente foi usado para combater pragas de mosquitos de malária e tifo. O DDT foi sintetizado pela primeira vez em 1874, mas apenas em 1939 foram descobertas as suas propriedades insecticidas. Desde 1972 que se encontra banido dos países desenvolvidos, apesar de actualmente ser ainda possível encontrar este pesticida no ambiente devido à sua elevada persistência e ao facto de alguns países em vias de desenvolvimento ainda o utilizarem.

Este pesticida é insolúvel em água, mas lipossolúvel em gorduras e óleos, ou seja, tem tendência para se acumular em tecidos lipídicos. Além de ser bioacumulável, o DDT sofre biomagnificação nas cadeias alimentares e é muito persistente no ambiente, o que agrava os efeitos da sua exposição.

Nos seres humanos o DDT causa cancro, afecta o fígado, o sistema nervoso e o sistema reprodutor, sendo a exposição efectuada através do consumo de peixe e marisco contaminado e alimentos que tenham estado em contacto directo com DDT ou alimentos retirados de solos contaminados. No ambiente, afecta animais e plantas e a sua bioacumulação tem efeitos tóxicos graves que podem causar a morte (US-EPA, 2002).

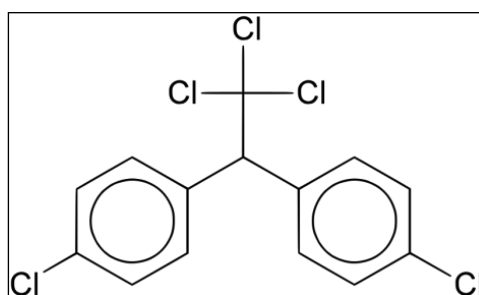


Figura 1.14 – Estrutura química do DDT (US EPA, 2008).

### 1.5.3 Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAHs)

Os PAHs pertencem a uma família de compostos químicos que se caracteriza por possuir dois ou mais anéis aromáticos condensados. Estas substâncias encontram-se na natureza, mas podem também ser sintetizadas. Na sua forma mais pura, os PAHs são sólidos, variando de cor entre o branco e o amarelo esverdeado, e resultam da queima incompleta de combustíveis fósseis. Como características são compostos persistentes na natureza, variando de composto para composto o tipo de efeitos manifestados. Estas substâncias assim como os seus derivados, são considerados agentes cancerígenos, encontrando-se a suas carcinogenicidade e toxicidade demonstradas para alguns compostos deste grupo. No entanto, os compostos considerados não perigosos podem apresentar um papel sinérgico. A nível industrial são utilizados em tintas e corantes, plásticos e pesticidas, sendo uma pequena parte por vezes utilizada na indústria farmacêutica.

Devido à sua volatilidade os PAHs propagam-se pelo ar, e entram nos organismos através de ar contaminado. No corpo humano alojam-se nos pulmões causando problemas respiratórios, irritações cutâneas e alguns compostos podem ainda afectar o sistema reprodutor. Um dos PAHs que mais problemas causa é o benzo-(a)-pireno (figura 1.15), pois a curto prazo afecta os glóbulos vermelhos, levando à anemia e afecta ainda o sistema imunitário. A longo prazo causa problemas de desenvolvimento, reprodutivos e cancro. Este composto é modernamente persistente no ambiente, ligando-se fortemente à estrutura do solo, não contaminando aquíferos subterrâneos na maior parte das vezes. Se for libertado na água, é fortemente adsorvido por sedimentos e matéria particulada. O benzo-(a)-pireno é bioacumulável em organismos que não o conseguem metabolizar como é o caso do plâncton, ostras e alguns peixes (USEPA, 2008).

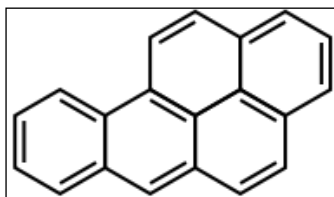
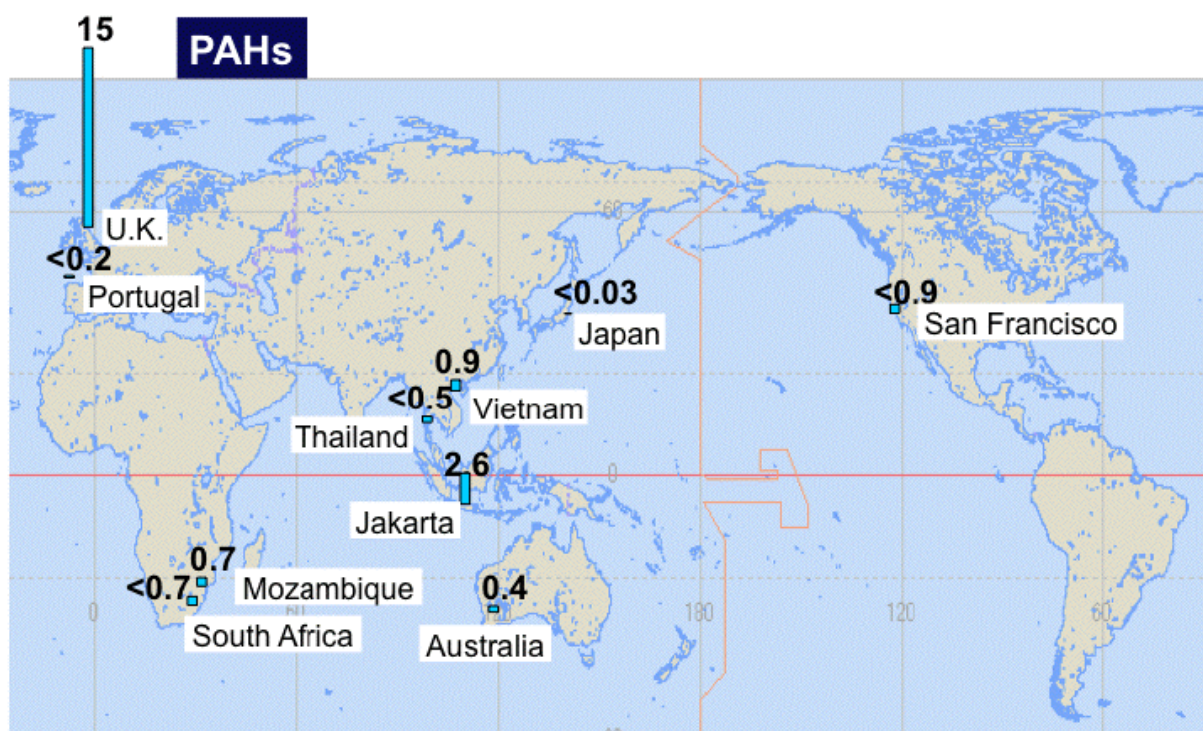


Figura 1.15 - Estrutura química do Benzo(a)pireno (exemplo de PAH) (Takada, 2001).

### 1.5.4 International Pellet Watch (IPW)

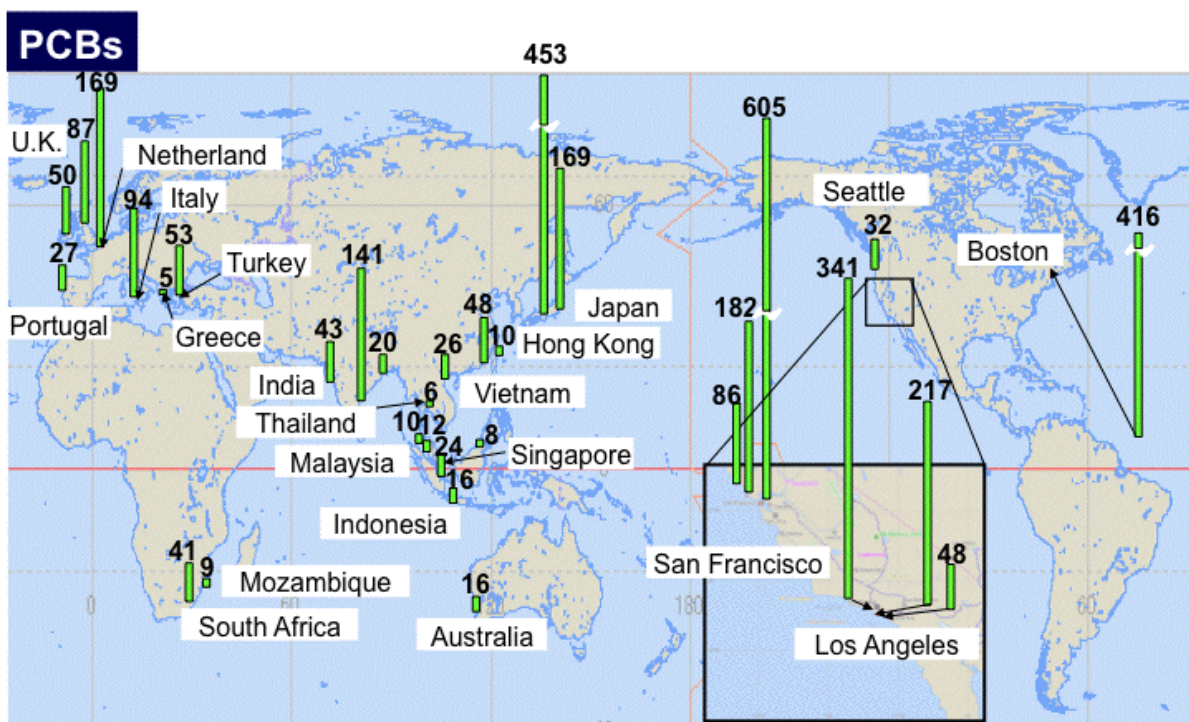
Após identificados os efeitos dos principais poluentes, consultaram-se estudos com estimativas de poluição costeira. A plataforma *IPW* apresenta alguns resultados da distribuição de concentrações de poluentes por país, a partir de recolhas efectuadas em várias praias. A figura 1.16 mostra a concentração de PAHs recolhidos nas praias, com valores expressos em  $\mu\text{g g}^{-1}/\text{pellet}$ .



**Figura 1.16 – Concentração de PAHs em *pellets* recolhidos nas praias (µg g⁻¹/pellet)**  
(International Pellet Watch, 2008).

Da figura anterior retiramos a distribuição das concentrações de PAHs adsorvidas aos *pellets* de polipropileno, no Mundo. À excepção do Reino Unido e Jacarta, os valores de PAHs adsorvidos são relativamente baixos, veja-se o caso de Portugal com valores inferiores a 0,2 µg g⁻¹/pellet. Como não existem valores de referência para a adsorção de POPs pelo plástico não é fácil retirar conclusões significativas, especialmente no caso dos PAHs onde não existem estudos que indiquem valores de referência. Relativamente ao valor apresentado, 0,2 é um valor intermédio quando comparado com concentrações noutros países, como por exemplo, Moçambique, Vietname ou Austrália. É necessário continuar a desenvolver esforços de investigação para a quantificação de PCBs e PAHs adsorvidos aos *pellets*, para que seja possível fazer comparações de dados.

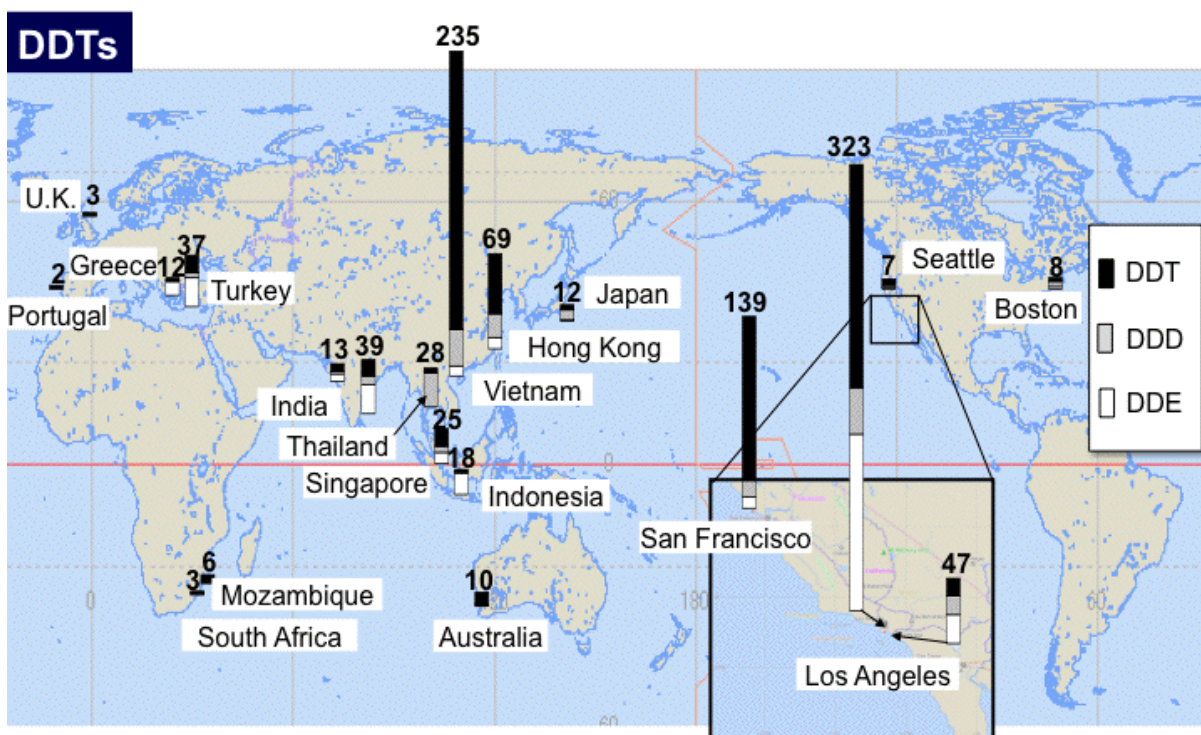
A figura 1.17 mostra os resultados da dispersão de PCBs em vários locais do Mundo. Os dados apresentados são a soma de concentrações de alguns congéneros de PCB, nomeadamente os congéneros 66, 101, 110, 149, 118, 105, 153, 138, 128, 187, 180, 170, 206, medidos em Polaris Q (técnica de cromatografia gasosa / espectrometria de massa).



**Figura 1.17 - Concentração de PCBs em *pellets* recolhidos nas praias (µg g<sup>-1</sup>/pellet) (International Pellet Watch, 2008).**

Para Portugal a concentração de PCBs apresentada é 27 µg g<sup>-1</sup>-*pellet*, que é um valor aceitável, embora tóxico, comparativamente ao Japão, que apresenta um valor de 169 µg g<sup>-1</sup>/pellet. É possível observar ainda que para Boston, San Francisco e Hong Kong, os valores estão acima do recomendado (400 µg g<sup>-1</sup>/pellet, assinalado a branco no gráfico), ocorrendo mais frequentemente problemas de bioacumulação de PCBs. Embora a concentração para Portugal seja baixa quando comparada com outros países, não deixa de ser um valor preocupante tendo em conta que estes são os valores das concentrações adsorvidas ao plástico e não as concentrações reais existentes na água, sedimento ou organismos.





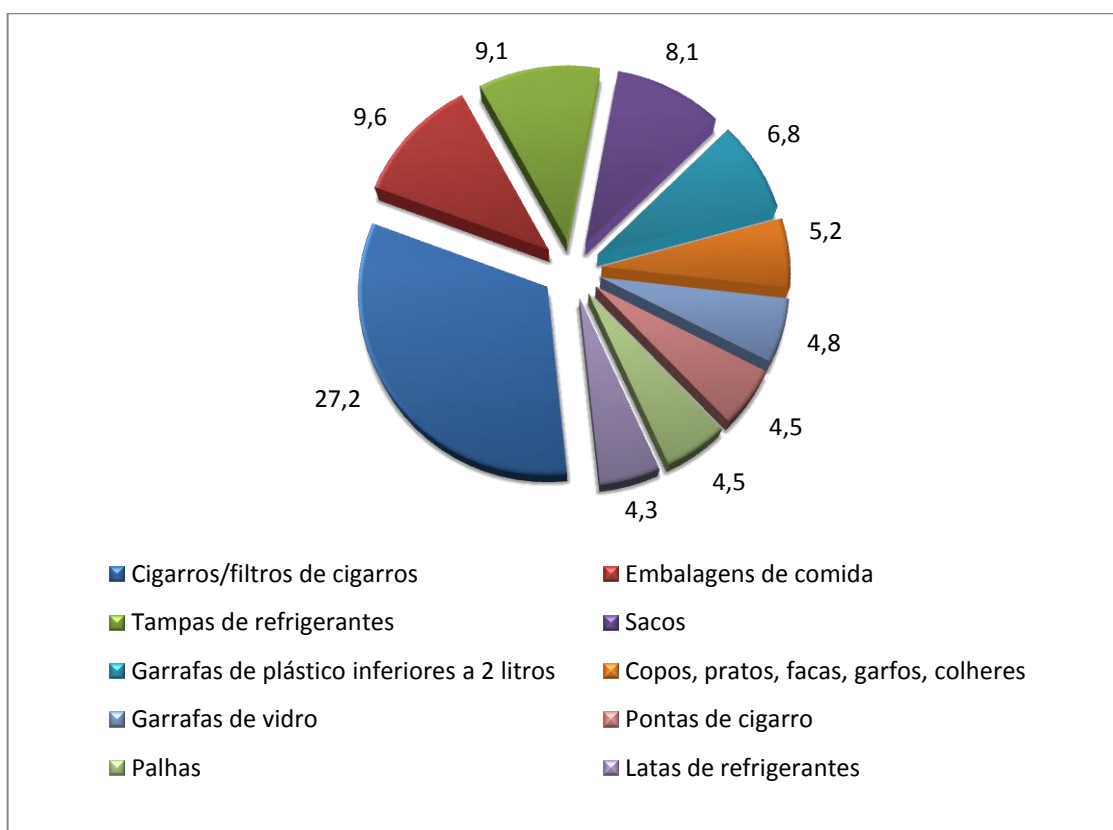
**Figura 1.18 - Concentração de DDT em *pellets* recolhidos nas praias ( $\mu\text{g g}^{-1}/\text{pellet}$ ) (International Pellet Watch, 2008).**

Apesar de terem já sido proibidos nos países desenvolvidos ainda é possível encontrar concentrações deste poluente no ambiente.

De acordo com o mapa da figura 1.18, os casos mais preocupantes de elevadas concentrações de DDT ocorrem nos Estados Unidos da América, Vietname e Hong Kong, pelo historial de uso. Em Portugal, a concentração é de  $2 \mu\text{g g}^{-1}/\text{pellet}$ , relativamente baixa, mas preocupante devido à elevada persistência no ambiente e à adsorção deste poluente ao plástico.

### 1.5.5 Ocean Conservancy

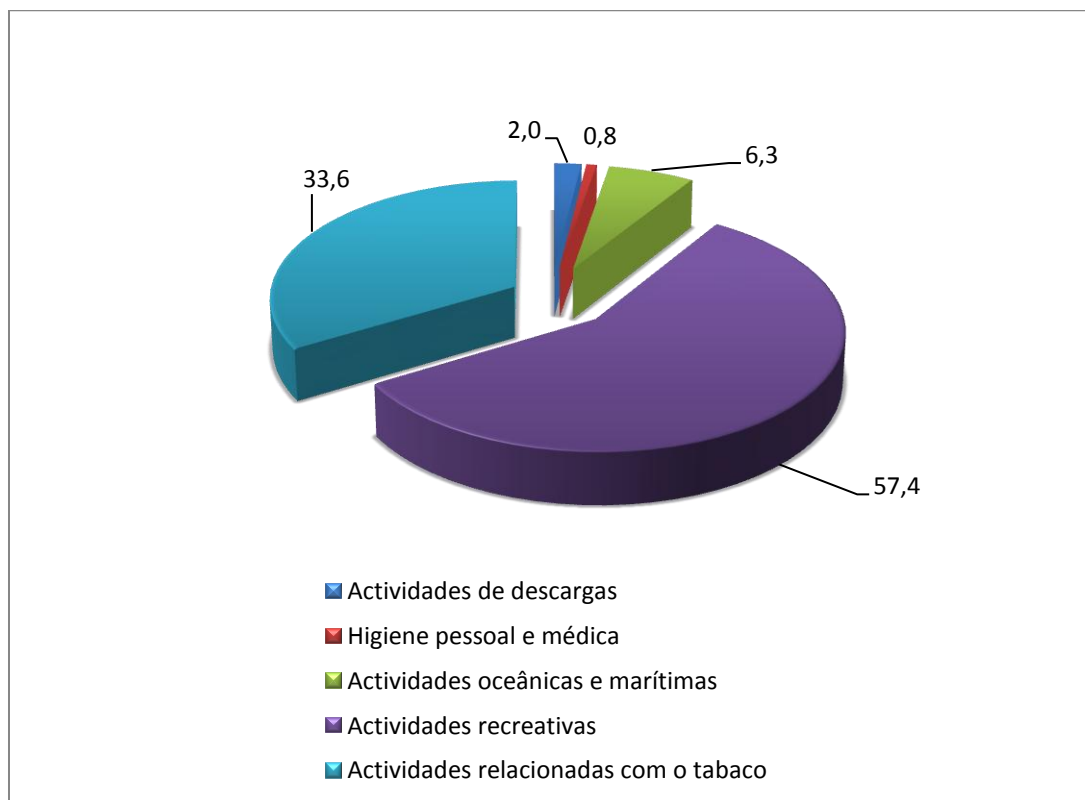
Além destes resultados a plataforma *Ocean Conservancy* publica anualmente um relatório com os dados de limpezas de areal feitos em vários países dos cinco continentes. No relatório de 2007, são apresentados dados das fontes mundiais de detritos marinhos, assim como os resultados das recolhas nas praias. A tabela 8.2 em anexo indica a quantidade em número e em percentagem dos detritos que são recolhidos em maior número globalmente, ilustrando o gráfico da figura 1.19, os dados referidos anteriormente.



**Figura 1.19 – Percentagem de detritos recolhidos com maior frequência globalmente para o ano de 2007 (Ocean Conservancy, 2007).**

De acordo com estes dados, observa-se que a maior percentagem de detritos recolhidos são cigarros e filtros com 27,2% do total, seguido de embalagens de comida – 9,6% e tampas de refrigerantes – 9,1%. É de especial importância ter em conta que tal como o título do gráfico indica estes dados referem-se à percentagem de detritos recolhidos com maior frequência, e como tal apenas se está a ter em consideração os 10 tipos de resíduos mais identificados, daí a percentagem total deste gráfico ser 84,1% e não 100%.

A figura 1.20 mostra as percentagens de limpeza feitas no sedimento terrestre e subaquático em 2007 onde é possível observar que a maior percentagem de detritos recolhidos se deve a actividades recreativas na praia, seguido pelo tabaco e seus resíduos.



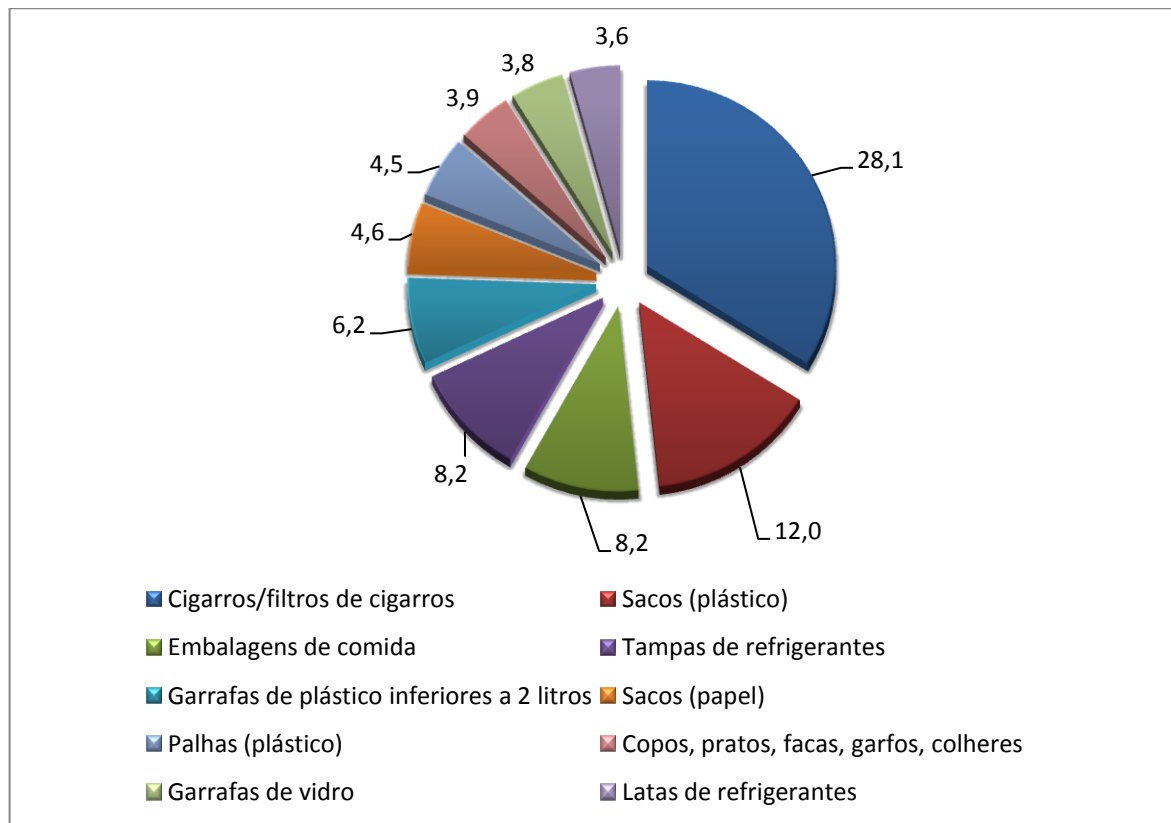
**Figura 1.20 – Dados da percentagem de detritos por tipo recolhidos em campanhas de limpeza de praia - 2007 (Ocean Conservancy, 2007).**

Descritivamente as actividades recreativas (brinquedos, embalagens de comida e bebidas) correspondem a 57,4% do total, seguidas das actividades relacionadas com tabaco com 33,6%. É de salientar que neste gráfico não se encontram apenas representados os plásticos mas todo o tipo de detritos que é possível recolher numa praia.

Recentemente a Ocean Conservancy lançou os dados relativos ao ano de 2009, e das acções de limpeza de praia levadas a cabo durante o ano de 2008. Tal como no caso do relatório de 2007, podemos fazer o mesmo tipo de análise. Assim, a tabela 8.3 no anexo, mostra os resultados mais frequentes de detritos recolhidos globalmente para o ano 2009.

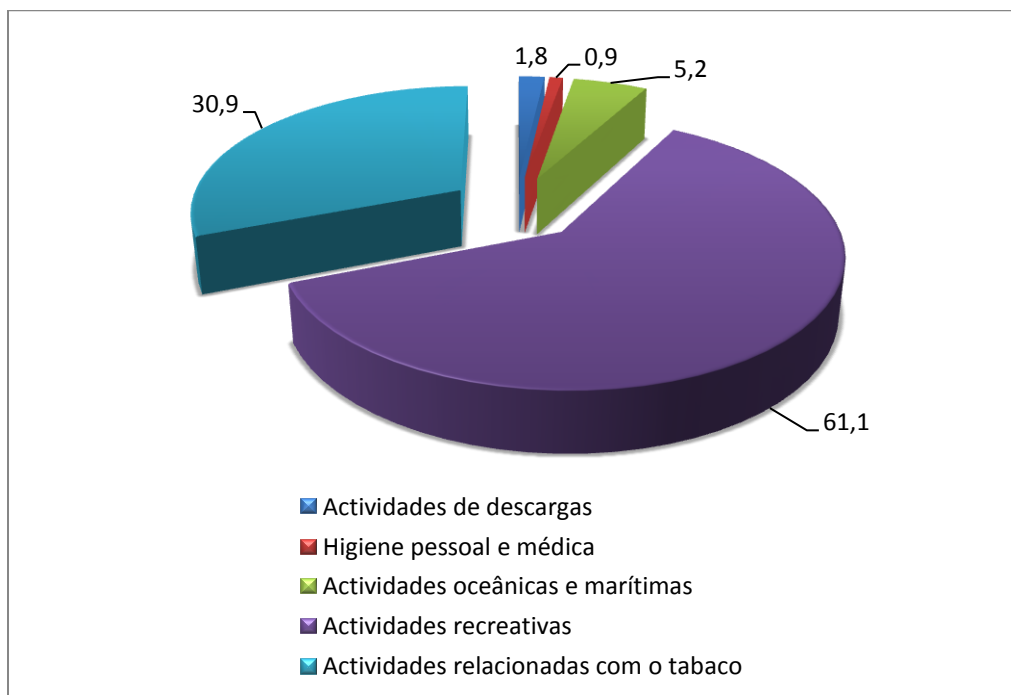
A figura 1.21 mostra a percentagem de detritos recolhidos em 2009, correspondendo a maior fatia (28,1%) a cigarros e filtros de cigarros, seguido de sacos de plástico (12,0%) e embalagens de comida e tampas de refrigerantes, ambos com 8% do total.





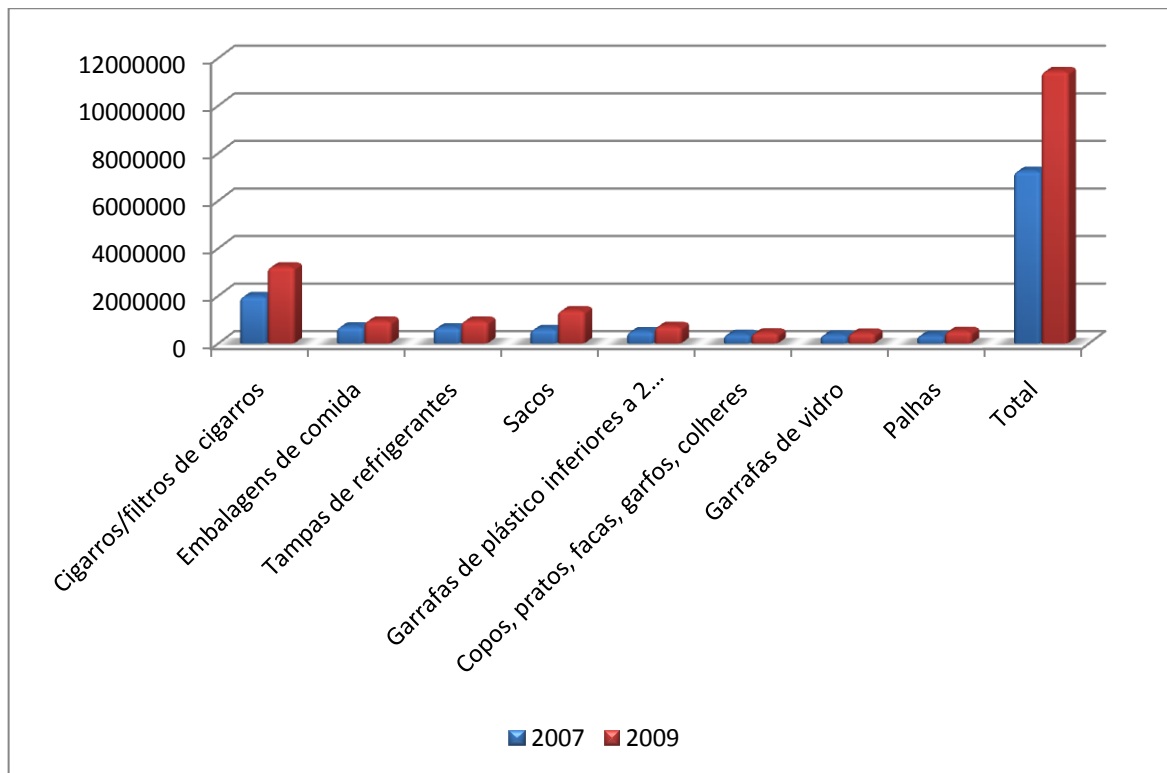
**Figura 1.21 - Percentagem de detritos recolhidos com maior frequência globalmente para o ano de 2009 (Ocean Conservancy, 2009).**

No que diz respeito à percentagem de detritos recolhidos nas campanhas de limpeza nota-se um ligeiro aumento percentual da fatia das actividades recreativas, e uma diminuição dos detritos relacionados com o tabaco (figura 1.22).



**Figura 1.22 - Dados da percentagem de detritos por tipo recolhidos em campanhas de limpeza de praia - 2009 (Ocean Conservancy, 2009).**

Partindo destes dados foi feita uma análise mais detalhada da informação, onde se pode observar pela tabela 8.4 em anexo, a diferença em número de detritos recolhidos globalmente entre 2007 e 2009. A figura 1.23 mostra graficamente os dados da Ocean Conservancy de recolha de detritos para os anos referidos.



**Figura 1.23 - Variação em número do total de detritos recolhidos globalmente (Ocean Conservancy, 2009).**

De 2007 para 2009 o número total de detritos recolhidos nas campanhas de limpeza de praia da Ocean Conservancy aumentou consideravelmente (4200885 unidades de detritos). A opção de apresentar esta informação adicional passa por alertar as pessoas acerca dos nossos estilos de vida. No relatório de 2009 é feito o somatório do peso de detritos recolhidos, que não tinha sido feito anteriormente, e que corresponde a 3086,2 toneladas de detritos. Estes resultados são preocupantes pois reflectem o estilo de vida de consumo que a sociedade contemporânea vive, procurando cada vez mais recursos para satisfazer necessidades inexistentes há poucas décadas. O aumento crescente de produtos leva ao consumo de mais embalagens aumentando a carga de detritos em aterro sanitário e também no mar.

É de referir que o aumento de informação e preocupação ambiental por parte dos cidadãos faz com que estes participem mais campanhas de limpeza, tal como a Ocean Conservancy, o que faz com que a quantidade de detritos também seja maior, não por se terem recolhido mais, mas porque houve mais pessoas a participarem.

As acções desta plataforma são essenciais para que as praias dos cento e quatro países intervenientes, dos quais Portugal faz parte, estejam mais limpas, mas é necessário ter em conta que ainda é preciso fazer muito trabalho a nível global para efectivamente reduzir a quantidade de detritos. É importante referir que o programa afectou as mesmas áreas nos

mesmos países no relatório de 2007 e no 2009. Globalmente foram recolhidos menos detritos em 2009 por variação de algumas classes.

A solução para a redução efectiva de detritos nas praias passa não só pela continuidade de acções de limpeza e recolha de detritos, mas também por campanhas de educação ambiental mais eficazes, demonstrado que cada agente individual é causa e efeito da poluição, assumindo responsabilidade individual e não responsabilidade de instituições ou autarquias.

## **1.6 Convenções e investigação desenvolvida**

De forma a controlar e referenciar a dispersão de poluentes no meio ambiente é de interesse por parte dos responsáveis legisladores a criação de documentos legais específicos com essa finalidade. Face à legislação já existente por tipo de poluente, é necessário assegurar a fiscalização ou obrigação de cumprimento legal para que os principais poluidores sejam responsáveis pelas descargas ilegais.

Este subcapítulo aborda as principais convenções internacionais, assim como os trabalhos de investigação desenvolvida na temática da poluição costeira e mais recentemente dos plásticos. As diversas convenções internacionais citadas têm como objectivo a criação de programas específicos que pretendam minimizar os impactes de uma má gestão costeira.

Cronologicamente, a Oil Pollution Convention (OILPOL) realizada nos Estados Unidos da América em 1954, deu origem ao primeiro tratado internacional de protecção do mar pela poluição causada por cargueiros petrolíferos. Os cargueiros eram proibidos de descarregarem combustíveis, ou qualquer mistura que contenha mais de 100 ppm de óleo, em zonas específicas (que são áreas que cobrem aproximadamente 80 km da linha de costa). A decisão desta convenção entrou em vigor a 26 de Julho de 1958. No entanto, a Convenção MARPOL 1973/78 veio revogar o tratado da convenção OILPOL.

A Convenção MARPOL (*International Convention for the Prevention of Pollution from Ships*) surgiu na sequência da OILPOL, e é a principal convenção internacional que incide na prevenção da poluição do ambiente marinho, resultante das actividades diárias ou de acidentes de navios. Esta convenção resulta de dois tratados adoptados em 1973 e 1978, e actualizados ao longo dos anos. Foi adoptada a 2 de Novembro de 1973, na *International Maritime Organization* (IMO) e os principais problemas focados são a poluição de fuelóleo, produtos químicos, substâncias nocivas e resíduos sólidos e líquidos. O protocolo criado em

1978 foi adoptado na *Conference on Tanker Safety and Pollution Prevention* e assegurou a responsabilidade dos acidentes petrolíferos e de cargueiros entre 1976-1977.

Como a convenção não foi automaticamente adoptada nos anos seguintes a 1973, foi necessária a criação de uma segunda convenção filha (1978 MARPOL) onde os protocolos criados introduziram os princípios da convenção anterior, juntamente com nova informação disponível na altura. O protocolo criado para esta segunda convenção possui um conjunto de anexos que se referem à prevenção da poluição, sendo os anexos I e III desse documento a base da prevenção da poluição aquática, por serem respectivamente o anexo de regulamentos para a prevenção de poluição por combustíveis e o anexo de prevenção de poluição causado pelo transporte de substâncias perigosas no mar.

Esta convenção continua a ser muito respeitada, além de ser uma das principais convenções com aplicação concreta de diplomas legais de relevância na minimização da poluição do mar, incluindo o despejo de materiais, combustíveis e outras formas de poluição. O objectivo com que foi criada foi a preservação do ambiente marinho através da minimização de acidentes petrolíferos e a eliminação completa da poluição de combustíveis e outras substâncias tóxicas associadas. Entrou em vigor a 2 de Outubro de 1983, e em Dezembro de 2005 contava com 136 países, que representavam 98% da capacidade de carga mundial de navios (IMO, 2008).

Outra convenção que manifestou interesse nos impactes das fontes de poluição no mar, apesar de se tratar de uma área mais restrita, foi a Convenção de Helsínquia (HELCOM). Esta convenção, assinada em 1974 pelos então sete estados costeiros do Báltico (Dinamarca, Finlândia, Polónia, República Democrática da Alemanha, República Federal da Alemanha, Rússia e Suécia) preocupava-se com o ambiente marinho, entrado em vigor a 3 de Maio de 1980. Posteriormente, e face a mudanças políticas, desenvolvimentos no ambiente internacional e leis marítimas, a nova Convenção foi assinada em 1992 por todos os estados do Mar Báltico, e pela Comunidade Europeia. Esta segunda convenção, *Convention on the Protection of the Marine Environment of the Baltic Sea Area* foi ratificada a 17 de Janeiro de 2000, pela Alemanha, Comunidade Europeia, Dinamarca, Estónia, Finlândia, Letónia, Lituânia, Polónia, Rússia e Suécia. Esta convenção cobria toda a área do Mar Báltico, incluindo águas interiores, águas marinhas e águas de fundo. Foram ainda tomadas medidas de redução de poluição gerada no meio terrestre.

A HELCOM tem como objectivo manter saudável o ambiente do Mar Báltico com diversos componentes biológicos que entrem em equilíbrio, resultando num bom ambiente ecológico com suporte para um número alargado de economias sustentáveis e várias actividades sociais. O resultado das convenções HELCOM foi a criação de legislação ambiental com vista a minimizar impactes gerados em terra e no mar. A HELCOM encontra-se há três

décadas a proteger o ambiente marinho do Mar Báltico, notando-se melhorias significativas nesta zona, encontrando-se ainda muito trabalho, essencialmente de pesquisa por realizar (HELCOM, 2008).

A *Convention for the Protection of the Mediterranean Sea Against Pollution*, mais conhecida como a Convenção de Barcelona, foi assinada a 16 de Fevereiro de 1976, e tratou-se de uma convenção regional de prevenção e redução de poluição de navios, aeronaves e fontes terrestres no Mar Mediterrâneo, incluindo despejos, escoamentos superficiais e descargas. A convenção de Barcelona e os seus protocolos, conjuntamente com o Plano de Acção do Mediterrâneo formam parte do Programa Regional de Mares da UNEP.

Os principais objectivos desta convenção passam pela prevenção, redução e combate à poluição dentro da zona do Mar Mediterrâneo, pelo cumprimento de objectivos de desenvolvimento sustentável de acordo com a *Mediterranean Commission on Sustainable Development* (MCSD), que passam pela aplicação do princípio comunitário da precaução, pela criação de estudos de impacte ambiental das principais obras que afectem essas zonas, pela promoção de uma gestão integrada de zonas costeiras, entre outros. A base final assenta na elaboração de protocolos entre os países intervenientes, de modo a que cada país cumpra os seus próprios objectivos. O protocolo desta convenção foi revisto em 1995, passando a intitular-se *Convention for the Protection of the Marine Environment and the Coastal Region of the Mediterranean* (UNEP, 2008).

A *Convention for the Protection of the Marine Environment of the North-East Atlantic* (OSPAR) começou a 22 de Setembro de 1992, sendo ratificada por todos os países intervenientes (Alemanha, Bélgica, Comunidade Europeia, Dinamarca, Espanha, Finlândia, França, Islândia, Irlanda, Noruega, Países Baixos, Portugal, Suécia e Reino Unido) nas convenções de Oslo e de Paris, e posteriormente pelo Luxemburgo e pela Suíça. Entrou em vigor a 25 de Março de 1998, tendo a mesma base de 1992, com ligeiras mudanças. A primeira Reunião de Ministros da Comissão OSPAR teve lugar em Sintra em 1998, sendo adoptado o anexo V da convenção, que se refere à protecção e conservação de ecossistemas e diversidade biológica no ambiente marinho. Vários programas e medidas foram seguidos e tomados nesta reunião, incidindo especialmente na gestão de pescas.

No ano 2000, de forma a cumprir o anexo IV da convenção, a comissão OSPAR publicou um relatório (*Quality Status Report*) acerca da qualidade do ambiente marinho do Nordeste Atlântico. Esta convenção continua a desenvolver trabalho de protecção do ambiente marinho, sendo uma das mais importantes convenções europeias (OSPAR, 2008).

Todas as convenções anteriormente referidas são importantes para o desenvolvimento de políticas e criação de instrumentos legais comunitários e nacionais, que tenham o intuito de minimização de impactes marinhos. No entanto, as decisões políticas tomadas demoram algum tempo a entrarem em vigor nos países intervenientes, devido a consensos nos protocolos e posteriormente eficácia e eficiência da aplicação das decisões. Enquanto as decisões estão a ser implementadas nos países, novas soluções para objectivos propostos vão surgindo devidas essencialmente ao progresso e desenvolvimento científico. Todas as convenções têm fortes bases de investigação que asseguram os protocolos a que os intervenientes adoptam.

Além das convenções internacionais existem outro tipo de estruturas e plataformas que fornecem as bases científicas para as mesmas e que se encontram preocupadas com a temática da poluição marinha, e até em certos casos com o efeito dos microplásticos. O caso da *International Pellet Watch* (IPW), criada na sequência do trabalho de investigação desenvolvido por investigadores do *Laboratory of Organic Geochemistry - Tokyo University of Agriculture and Technology* (TUAT) no Japão, é uma plataforma científica de estudo do efeito da incorporação de poluentes orgânicos persistentes em plásticos e microplásticos, com maior incidência em casos de estudo no Oceano Pacífico. A preocupação desta plataforma reside na quantificação do plástico existente no Oceano Pacífico, e na capacidade de adsorção de poluentes por parte deste. A investigação levada a cabo por Mato *et al.*, pretendeu identificar na costa japonesa substâncias como Nonilfenóis, PCB's e DDE. A escolha destas substâncias incidiu na actividade industrial japonesa, pois durante muitos anos foram libertados no meio marinho e terrestre produtos e subprodutos destas substâncias, podendo ainda ser possível encontrar elevadas concentrações no ambiente. No trabalho desenvolvido por Mato *et al.*, os autores optaram por introduzir *pellets* virgens, e a partir destes estudarem a capacidade de adsorção de POP's, em vez que as amostras serem recolhidas na costa. Os *pellets* foram analisados para identificação dos três tipos de substâncias referidos anteriormente, sendo posteriormente introduzidos numa espécie de bóia, com flutuadores de madeira, e colocados dentro de água no canal Keihin, localizado num complexo industrial, na baía de Tóquio. Seguidamente foram efectuadas análises de adsorção de PCB's, DDE e nonilfenóis nos *pellets* (IPW). Além deste estudo, existem outros trabalhos deste grupo de investigação que estudam distribuições espaciais de poluentes no ambiente marinho.

Outra fundação de investigação marinha é a fundação californiana sem fins lucrativos ALGALITA, que desenvolve trabalhos de pesquisa na área dos microplásticos, centrando-se principalmente na redução de impactes terrestres e marítimos. Esta fundação cria diversas campanhas de limpeza de zonas costeiras no estado da Califórnia, de modo a minimizar os

impactes que os microplásticos vão ter no mar. A sua principal missão é a protecção do ambiente marinho e dos principais cursos de água através de investigação, educação e restauração. Para além da investigação que a fundação desenvolve, assenta ainda numa forte base social, fazendo divulgação de vídeos e imagens dos trabalhos de investigação. Esta promove ainda outras acções e campanhas de voluntariado de limpezas de praias. O envolvimento com as comunidades locais promove o interesse das pessoas em preservar a área onde vivem, especialmente as praias, que são um dos atractivos turísticos mais importantes da Califórnia. No ano de 2009, a ALGALITA fez um conjunto de palestras em Universidade dos vários Estados dos E.U.A..

## **1.7 Enquadramento Legal**

O turismo (fenómeno que apenas adquiriu grande expressão na segunda metade do século XX) é hoje um dos principais factores de utilização do litoral, estando associado aos gravíssimos problemas de ordenamento do território e de ocupação de zonas de risco, sendo também, fonte de agravamento de conflitos latentes de interesses na zona costeira. A identificação das zonas costeiras e dos oceanos como área privilegiada para implementar políticas integradas através de estratégias de gestão integrada dos recursos e do seu planeamento e ordenamento foi feita em 12 de Outubro de 1976, através de uma Recomendação do Conselho da OCDE sobre os Princípios de Gestão Costeira.

A importância das zonas costeiras reflecte-se em documentos e iniciativas tão significativas a nível mundial como a Agenda 21, aprovada na Conferência do Rio em 1992 e, ao nível da União Europeia (UE), pelo 5º Programa de Política e Acção Comunitária em Matéria de Ambiente e Desenvolvimento Sustentável.

Em Portugal, a base do actual regime jurídico de gestão da zona costeira é o Decreto-Lei nº478/71, de 5 de Novembro de 1971, que define o Domínio Público Hídrico (DPH). Passados quase 40 anos sobre a sua aprovação, este Decreto-Lei mantém-se ainda actual, em vários aspectos, designadamente no que se refere aos instrumentos de gestão na expropriação de parcelas privadas de leitos e margens públicas, e no direito de preferência do Estado. O reconhecimento da importância do DPH para o País conduziu à criação, nos anos 1970, da sua tutela pela Direcção-Geral de Portos, cuja actuação tendeu a acentuar uma perspectiva economicista inerente ao sistema jurídico vigente. A gestão da zona costeira era, então, predominantemente direccionada para o sector portuário da navegação e transportes marítimos.

Até finais dos anos oitenta a Zona Costeira em Portugal não foi assumida numa perspectiva de gestão integrada. Nessa altura, é efectuada a transposição para o direito português da



Carta Europeia do Litoral, cujo principal objectivo foi o de estabelecer os fundamentos de uma gestão sustentável da zona costeira. Só então se começou a considerar este espaço como uma unidade biofísica específica cuja gestão exige necessariamente uma abordagem integrada e não sectorial ou fragmentada. Em 1992, por força do Decreto-Lei nº201/92, de 29 de Setembro, a jurisdição da zona costeira foi transferida para o Ministério do Ambiente juntamente com o acréscimo de poder nos domínios do ordenamento do território, mas com escassez no que respeita a recursos financeiros e humanos. Embora ao nível dos princípios fosse reconhecido o valor ambiental da zona costeira e a necessidade de uma gestão integrada, a prática gestonária manteve o carácter sectorial e casuístico e a limitar-se, quase exclusivamente, ao DPH. Na sequência destes desenvolvimentos surgem, em 1993, os Planos de Ordenamento da Orla Costeira (POOC) que alargam a responsabilidade de ordenamento, para além do DPH, a uma faixa terrestre de protecção com uma largura máxima de 500m e a uma faixa marítima de protecção que tem como limite máximo a batimétrica dos 30m.

Actualmente existe um programa do Ministério das Cidades, Ordenamento do Território e Ambiente, denominado *Finisterra* que consiste num plano integrado de intervenção em toda a orla costeira portuguesa. O projecto *Finisterra* surgiu da Resolução do Conselho de Ministros 129-R/2002, tendo como objectivos a adopção de medidas de requalificação do litoral, com prioridade para as intervenções que visem a remoção dos factores que atentam contra a segurança de pessoas e bens ou contra valores ambientais essenciais em risco; incentivar a requalificação ambiental das lagoas costeiras e de outras áreas degradadas e a regeneração de praias e sistemas dunares; estabelecer um sistema permanente de monitorização das zonas costeiras, que permita identificar e caracterizar as alterações nelas verificadas; promover uma gestão integrada de ordenamento, requalificação e valorização das zonas costeiras e promover a reforma dos regimes jurídicos aplicáveis ao litoral. Assim, e tentando responder aos objectivos da Resolução do Conselho de Ministros, o programa *Finisterra* conta como principais linhas de intervenção a Defesa Costeira, especialmente em zonas de risco; a Requalificação de praias e sistemas dunares; a Requalificação urbana e ambiental; Gestão integrada de estuários e lagoas costeiras; Sensibilização ambiental e monitorização da gestão das zonas costeiras (MCOTA, 2008).

Os poluentes orgânicos persistentes referidos anteriormente por poderem ser adsorvidos pelo plástico dispõem de legislação específica dentro do quadro comunitário e nacional, de modo a que os seus impactes sejam minimizados. Para os PCBs e trifeníl-policlorados (PCTs) a legislação nacional em vigor, na matéria de resíduos é o Decreto-Lei nº 277/99, de 23 de Julho que transpõe para o direito interno as disposições constantes da Directiva 96/59/CE, do Conselho, de 16 de Setembro, estabelecendo regras a que fica sujeita a

eliminação dos PCB usados, tendo em vista a sua total destruição. A Directiva referida concerne à eliminação dos policlorobifenilos e dos policlorotrifenilos (PCB/PCT). Posteriormente a Decisão 2001/68/CE, da Comissão de 16 de Janeiro, veio estabelecer dois métodos de referência para a mediação de PCB's nos termos da alínea a) do artigo 10º da Directiva 96/59/CE (APA, 2008).

No que diz respeito aos PAHs, a legislação em vigor deriva de directivas comunitárias, que têm por base a regulação dos produtos e subprodutos dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, libertados na atmosfera e no meio hídrico, assim como a sua utilização em variadas indústrias, como por exemplo, a alimentar.

Surgindo no seguimento da protecção dos trabalhadores face a agentes cancerígenos, nomeadamente PAHs, o Decreto-Lei 390/93 de 20 de Novembro de 1993, estabelece o regime jurídico do enquadramento da segurança, higiene e saúde no trabalho, referindo-se expressamente, no n.º 2 do seu artigo 23.º, à regulamentação derivada da transposição para o direito interno das directivas comunitárias. Nestes termos, o presente diploma visa transpor para o direito interno a Directiva n.º 90/394/CEE, do Conselho, de 28 de Junho, relativa à protecção dos trabalhadores contra riscos ligados à exposição de agentes cancerígenos no trabalho (APA, 2008).

Ainda em relação à actividade industrial alimentar, surge a Directiva do Conselho 67/428/CEE relativa aos critérios de pureza específicos para conservantes alimentares que indica que os conservantes não podem ter PAHs na sua constituição. Devido a avanços tecnológicos na área alimentar desde 1967 várias directivas foram criadas, todas elas incidindo na presença/ausência de substâncias perigosas. A transposição para a legislação nacional foi feita através da Directiva 96/77/CE da Comissão pelo Decreto-Lei 365/98, sendo a legislação em vigor neste momento dada pelo Decreto-Lei 181/2002, que diz respeito aos critérios de pureza de aditivos alimentares. Segundo este Decreto-lei os PAHs, obtidos com extracção com sulfóxido de dimetilo (DMSO) devem respeitar limites de absorvância máxima por centímetro de espessura a radiação ultravioleta que variam de 0,15 (280-289 nm) até 0,02 (360-400 nm) (APA, 2008). A regulação desta legislação passa ainda pelo tratamento a que as indústrias se encontram sujeitas aquando das descargas para a atmosfera ou cursos de água. A legislação de interesse na área de águas, prende-se com a transposição da Directiva-Quadro da Água e da Directiva 80/778/CEE do Conselho, para a legislação nacional, quer para águas de abastecimento público, quer para o tratamento de águas residuais. O diploma legal que estabelece normas, critérios e objectivos de qualidade com a finalidade de proteger o meio aquático e melhorar a qualidade das águas em função dos seus principais usos, é o Decreto-Lei 236/98, de 1 de Agosto, que surgiu da transposição do Directiva 80/778/CEE do Conselho, de 15 de Julho (IRAR, 2009) (APA, 2008). Este permite

a verificação da conformidade da qualidade da água para consumo humano através da análise dos VMR e VMA, de forma análoga ao que sucede na produção de água para consumo humano, para os parâmetros especificados no Anexo VI, que se agrupam em parâmetros organolépticos, físico-químicos, relativos a substâncias indesejáveis, relativos a substâncias tóxicas, microbiológicos e radiológicos. Os Anexos VII, VIII e IX estipulam respectivamente para a água para consumo humano, a classificação dos parâmetros de qualidade em grupos (G1, G2 e G3), segundo a frequência de amostragem e análise e as frequências mínimas de amostragem e análise para efeitos de controlo e vigilância sanitária em função da população servida. Os métodos analíticos de referência a utilizar para as análises de qualidade encontram-se presentes no Anexo III do mesmo.

Em relação à colocação de produtos no mercado que utilizem substâncias perigosas, foi criada a Directiva 2005/69/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, que altera a Directiva 76/769/CEE do Conselho relativa à aproximação das disposições legislativas, regulamentares e administrativas dos Estados-Membros respeitantes à limitação da colocação no mercado e da utilização de algumas substâncias e preparações perigosas (hidrocarbonetos aromáticos policíclicos em óleos de diluição e pneumáticos) (APA, 2008).

Uma vez que a quantidade de plásticos no mundo tem aumentado exponencialmente, foi também criada legislação Comunitária e Nacional na matéria de resíduos para as embalagens. A Directiva 94/62/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 20 de Dezembro, foi o premeio documento legal a surgir e referia-se às embalagens e resíduos de embalagens, surgindo depois várias decisões da Comissão relativas a partes específicas da Directiva. A Decisão 97/129/CE, da Comissão refere-se à identificação dos materiais de embalagens, nos termos da Directiva 94/62/CE, a Decisão 99/177/CE, da Comissão estabelece as condições de derrogação para grades de plástico e paletes de plástico no que diz respeito às concentrações de metais pesados estabelecidos na Directiva 94/62/CE.

No quadro Nacional o Decreto-Lei nº 366-A/97, de 20 de Dezembro estabelece os princípios e as normas aplicáveis ao sistema de gestão de embalagens e resíduos de embalagens, revogando o Decreto-Lei nº 322/95, de 28 de Novembro. A Portaria nº 29-B/98, de 15 de Janeiro estabelece as regras de funcionamento dos sistemas de consignação aplicáveis às embalagens reutilizáveis e às embalagens não reutilizáveis, bem como as do sistema integrado aplicável apenas às embalagens não reutilizáveis, revogando a Portaria nº313/96 de 29 de Julho (APA, 2008).

No contexto europeu, a Directiva 59/2000/EC do Parlamento Europeu e do Conselho, aparece para colmatar uma lacuna existente relativamente às descargas de resíduos e águas residuais provenientes de navios. Este documento foi transcrito para a legislação

nacional pelo Decreto-Lei 165/2003, e tem como objectivo regular a instalação e a utilização de meios portuários de recepção de resíduos gerados em navios, assim como resíduos de carga provenientes de navios, que escalem em portos nacionais, de modo a aumentar a protecção do meio marinho através da redução de descargas no mar. O cumprimento deste documento legal e sua fiscalização por sistema internacional integrado permite saber em tempo real que navios se encontram em cumprimento ou não da directiva.

## 2 Material e Métodos

Este capítulo descreve a execução do plano de trabalho da dissertação, a metodologia utilizada no trabalho de campo e no trabalho de laboratório, incluindo uma breve caracterização da situação actual dos locais de estudo.

### 2.1 Plano de Trabalho

O plano de trabalho foi elaborado a partir da consulta e leitura de artigos científicos e bibliografia específica acerca de poluição costeira e dos efeitos de microplásticos em áreas costeiras. A informação consultada foi a base quer para os critérios de selecção de praias, quer para a metodologia a adoptar. Partindo destes critérios, foi feita uma pré-amostragem nas praias, para despistar eventuais erros de recolha e medição no laboratório. Nesta fase procedeu-se ainda a uma pré-avaliação de contaminantes adsorvidos (PCBs e PAHs), incidindo na análise e quantificação de PAHs por serem mais relevantes. De seguida, foi delineada uma estratégia de amostragem, alargando as recolhas a uma nova área de estudo.

O cronograma da tabela 2.1 mostra as várias fases do plano de trabalho, incluindo as partes de pesquisa, amostragem e escrita. No subcapítulo Metodologia serão explicadas em maior detalhe as diferentes fases do cronograma.

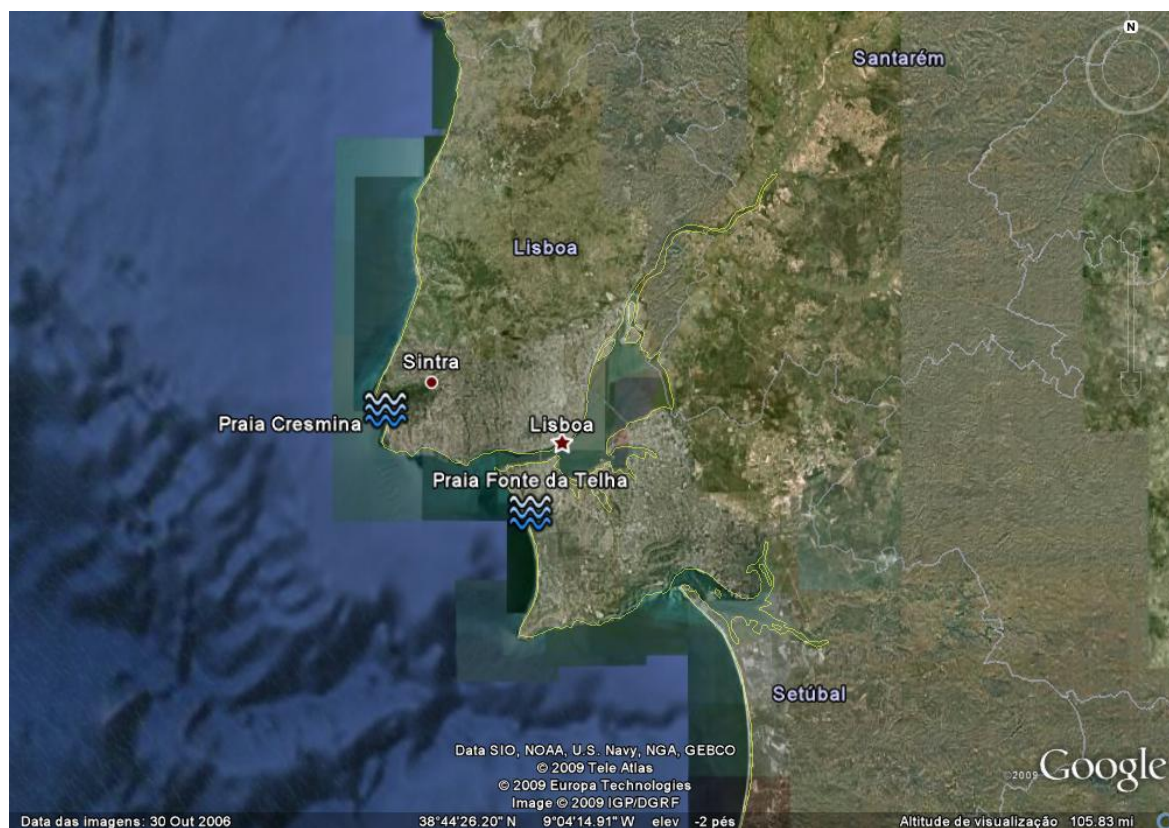
**Tabela 2.1 – Cronograma do plano de trabalho.**

Ano	2008												2009												
Meses	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Duração
<i>Leitura e pesquisa de artigos</i>																									6
<i>1ª Recolha Preliminar</i>																									1
<i>1ª Análise Preliminar</i>																									1
<i>2ª Recolha Preliminar</i>																									2
<i>2ª Análise Preliminar</i>																									4
<i>Recolha de Amostras</i>																									2
<i>Processamento laboratorial</i>																									4
<i>Escrita</i>																									8

Seguidamente será feita uma descrição da situação actual na Praia da Cresmina e na Praia da Fonte da Telha.

## 2.2 Caracterização da área de estudo

A caracterização das praias foi feita de acordo com informação disponível no Plano de Ordenamento de Orla Costeira Sintra-Sado (POOCSS) e recorrendo a registos fotográficos das áreas de amostragem. As praias seleccionadas para a amostragem foram a Praia da Cresmina no Guincho, Concelho de Cascais e a Praia da Fonte da Telha, entre os Concelhos de Almada e Sesimbra. A figura 2.1 tem assinalado com um símbolo de ondas, os locais de estudo na Área Metropolitana de Lisboa.



**Figura 2.1 Localização das áreas de amostragem (GoogleEarth, 2009).**

A selecção das praias teve como base critérios de exposição a ventos dominantes de Norte e previsão de marés, de acordo com o Instituto Hidrográfico Português e o Instituto de Meteorologia que fornecem informação de altura de marés; incidência, velocidade e intensidade de ventos; humidade relativa e temperatura atmosférica. Outro critério de selecção foi a base de dados EPER, que apesar dos dados mais recentes serem relativos ao ano 2004 (tabela 8.1 em anexo), mostra as grandes indústrias na Área Metropolitana de Lisboa, e as emissões directas e indirectas na água, e directas para o ar. Neste estudo, apenas foram focados as emissões na água. A proximidade à Faculdade de Ciências e Tecnologia foi ainda outro critério de selecção.

De forma a integrar toda a informação disponível com os dados das análises de POPs adsorvidos, foi feito um levantamento das indústrias mais significativas na zona de Lisboa e Vale do Tejo, incidindo principalmente no EPER.

A tabela 8.1 discrimina os vários poluentes das indústrias e empresas da área de Lisboa e Vale do Tejo em duas grandes classes contaminação da água por via directa e por via indirecta, ambas as classes com valores em  $\text{Kg ano}^{-1}$ . De modo a ser mais perceptível a informação da quantidade de poluente que chega ao meio marítimo foram contabilizados todos as entradas de poluição da água por via directa e via indirecta. Os gráficos tiveram de ser divididos por uma questão de escala, pois existem poluentes que apresentam baixas cargas, enquanto outros apresentam valores muito grandes, não sendo possível dessa forma retirar conclusões apenas por observação directa do gráfico.

A figura 2.2 mostra os poluentes registados na água por via directa, sendo a classe com maior carga o zinco e os seus derivados com  $736 \text{ Kg ano}^{-1}$ . As cargas de mercúrio e chumbo e seus derivados, apesar de apresentarem valores mais baixos representam uma parte importante dos problemas de toxicidade e bioacumulação dos países desenvolvidos.

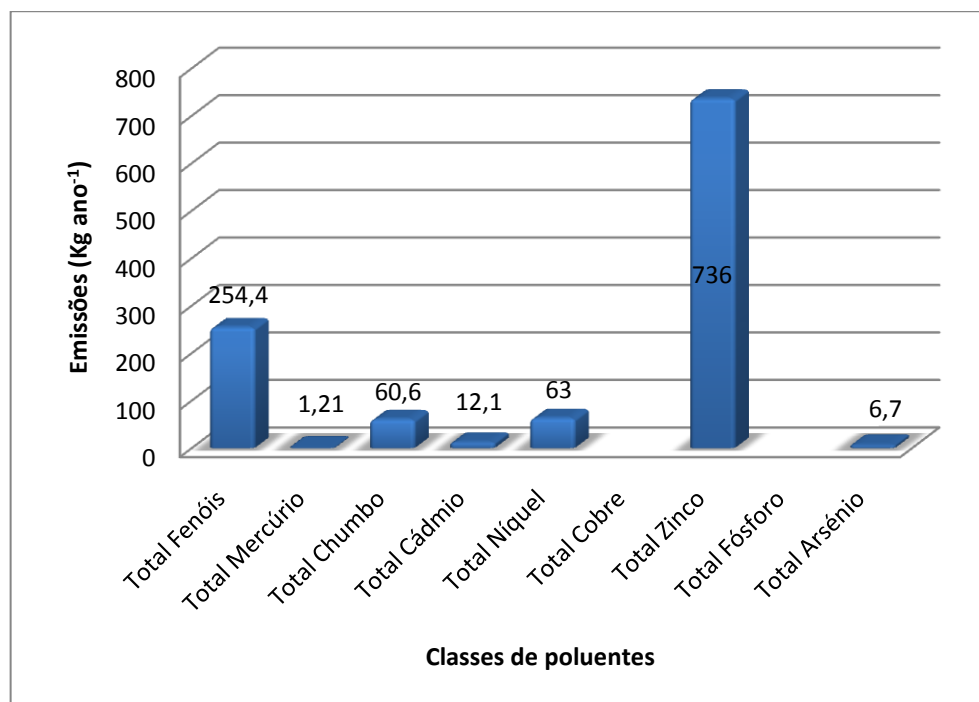
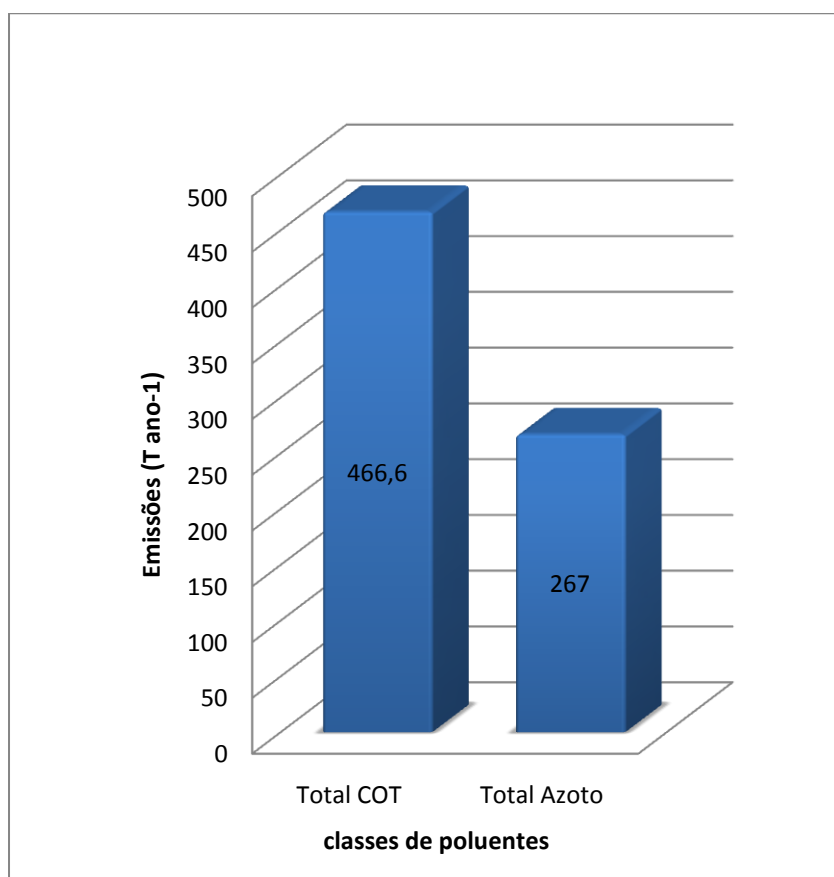


Figura 2.2 – Emissão total de vários poluentes em  $\text{Kg ano}^{-1}$  (via aquática directa)

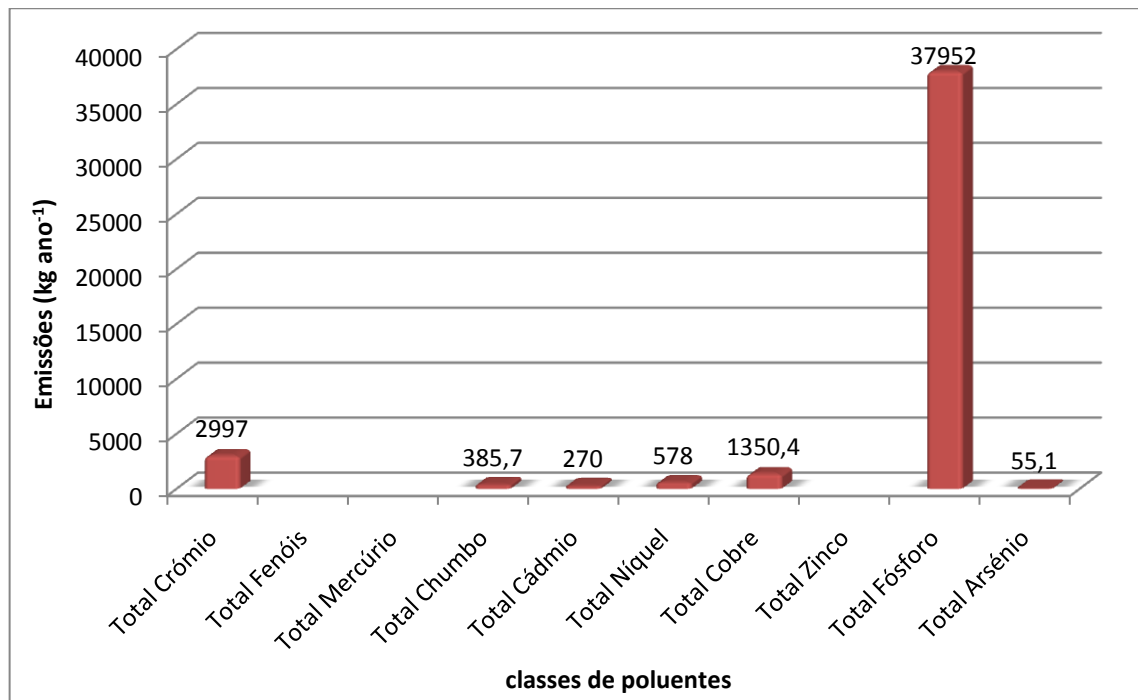
A figura 2.3 mostra a emissão total de Carbono Orgânico Total (COT) e de Azoto, uma vez que estes poluentes apresentavam cargas muito elevadas quando comparados com os outros poluentes. Pode-se observar que a carga de COT é bastante elevada ( $466,6 \text{ T ano}^{-1}$ ).



**Figura 2.3 – Emissão total de COT e Azoto em T ano<sup>-1</sup> (via aquática directa)**

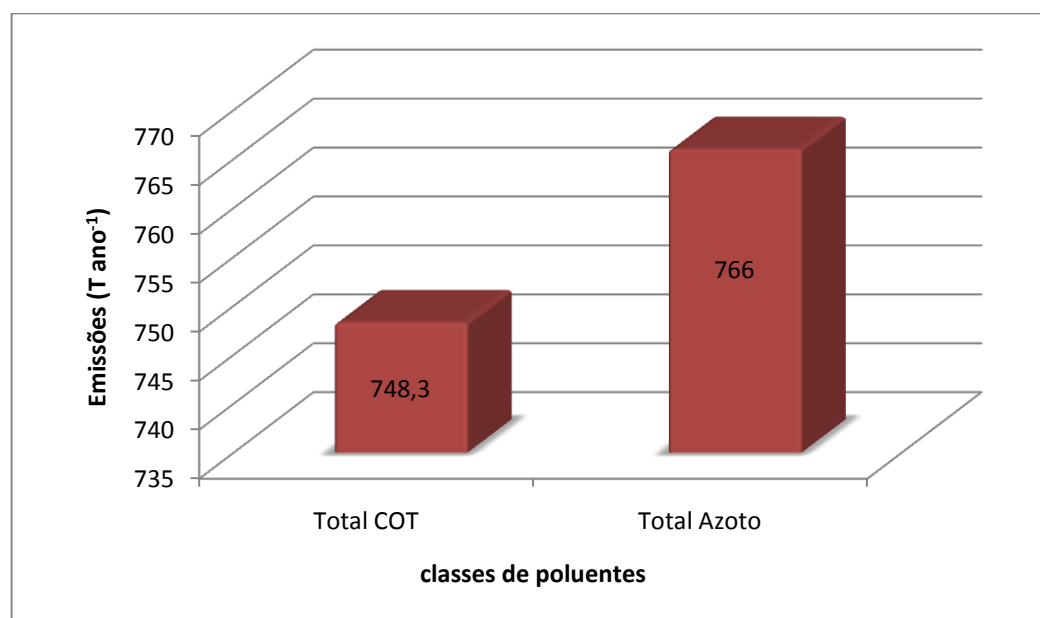
No que diz respeito às vias indirectas de poluição da água, os dados são tão preocupantes quantos os dados de poluição por via directa. A figura 2.4 mostra as cargas de vários poluentes, sendo o maior valor para fósforo que se aproxima das 38 T ano<sup>-1</sup>. Uma vez que este composto está associado à eutrofização das massas de água, o valor que apresenta é crítico, embora a legislação não contemple um valor máximo admissível, mostrando que deveria haver um maior controlo das suas emissões para massas de água.





**Figura 2.4 - Emissão total de vários poluentes em Kg ano<sup>-1</sup> (via aquática indirecta)**

A figura 2.5 mostra as emissões de COT e de Azoto por via indirecta. As emissões destes dois compostos também estão associadas à eutrofização das massas de água e os seus valores são também preocupantes. A maior emissão corresponde ao Azoto com 766 toneladas emitidas por ano.



**Figura 2.5 – Emissão total de COT e Azoto em T ano<sup>-1</sup> (via aquática indirecta)**

A figura 2.6 mostra a carga total de cloretos que é extremamente elevada, 263800 T ano<sup>-1</sup>. Os cloretos existem naturalmente em todas as águas e acima dos 250 mg L<sup>-1</sup> causam um sabor desagradável a sal, embora não afectem ainda a saúde humana. Quando reagem com outros compostos podem originar ácidos muito fortes que têm implicações graves no

meio ambiente e na saúde humana. A situação é bastante grave porque a quantidade emitida deste composto corresponde apenas a uma fonte dos dados do EPER na área de estudo, que deveria ter um tratamento adequado à quantidade que emite no ambiente deste composto.

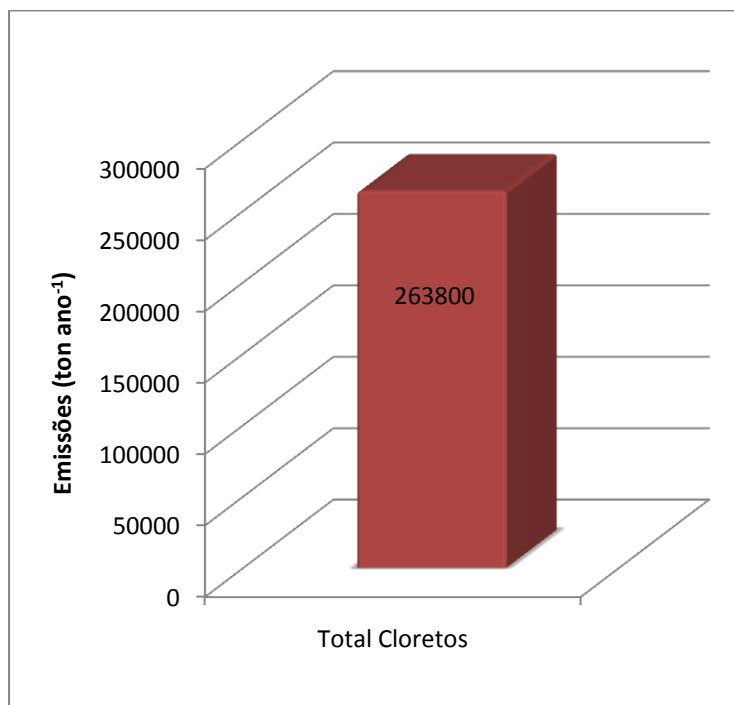


Figura 2.6 – Emissão total de cloretos em T ano<sup>-1</sup> (via aquática indirecta)

## 2.2.1 Caracterização das praias

### 2.2.1.1 Praia da Cresmina

A primeira praia escolhida foi a Praia da Cresmina, situada em pleno Parque Natural Sintra-Cascais. Esta, possui uma razoável extensão de areal que se encontra rodeada de arribas. É caracterizada por forte ondulação e por ventos fortes que conduzem à formação do sistema dunar “*Guincho-Cresmina*” (CMC, 2009). Esta praia tem aproximadamente 450 metros de extensão da linha da praia.

No POOCSS a praia da Cresmina aparece referenciada num subcapítulo de caracterização de áreas críticas sujeitas a riscos naturais, onde as situações mais preocupantes estão ligadas à acessibilidade à praia ou ao risco de ruína das estruturas turísticas existentes. As rochas conferem elevada resistência às arribas protegendo a praia.

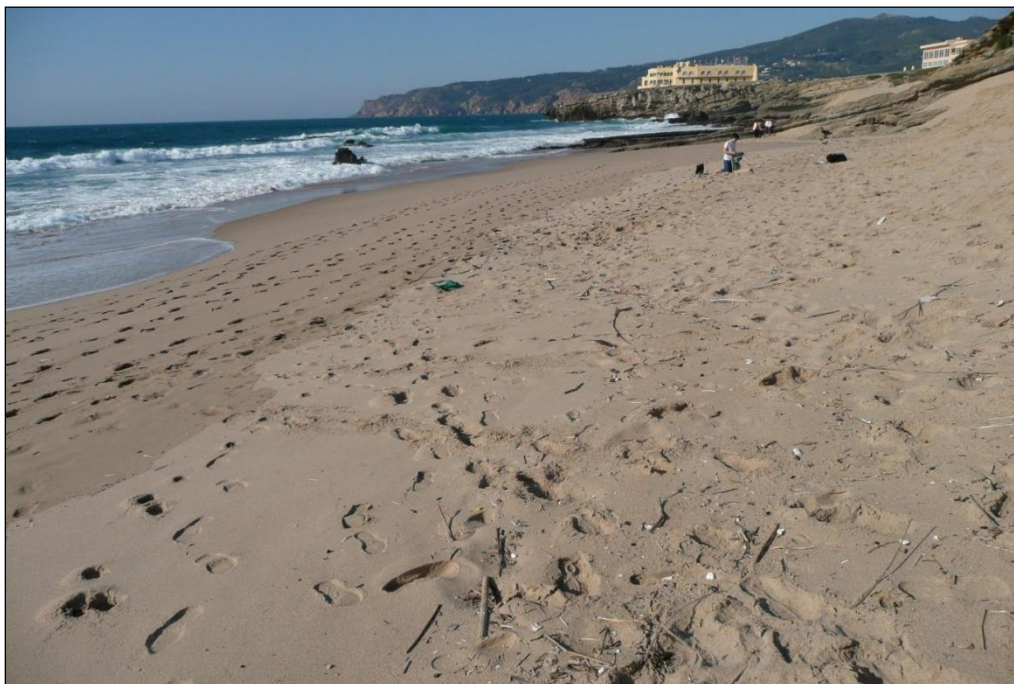
Aquando da primeira visita à praia para amostragem preliminar em Março de 2008, esta encontrava-se contaminada com vários tipos de resíduos plásticos. A Figura 2.7 ilustra essa situação e como se pode observar na praia existem sacos de plástico, redes de pesca,

embalagens de comida, cotonetes, brinquedos, embalagens de comida, e inúmeros *pellets* (não visíveis à escala da fotografia) espalhados ao longo da linha de maré.



**Figura 2.7 – Praia da Cresmina Março, 2008.**

A figura 2.8 ilustra a situação da Praia da Cresmina, em 2009, onde é possível observar a extensão da praia.



**Figura 2.8 – Vista geral da praia da Cresmina Março, 2009.**

Deve-se referir ainda que foi atribuída à praia da Cresmina em 2008 e em 2009 a Bandeira Azul pela Associação Bandeira Azul da Europa (ABAE), com base nos quatro critérios gerais:

- Qualidade da água,
- Informação e educação ambiental,
- Gestão ambiental e
- Segurança e serviços.

#### **2.2.1.2 Praia da Fonte da Telha**

No que se refere à praia da Fonte da Telha e de acordo com o POOCSS, existe uma forte ocupação humana, desordenada, com núcleos urbanos, casas dispersas, vias de comunicação e estruturas de apoio às praias em situação de risco e de degradação urbanística. A arriba fóssil, que tende a evoluir pela acção dos agentes sub-aéreos como escarpa talhada em terrenos brandos, induz naturalmente riscos para as estruturas situadas na proximidade da crista, na face exposta e junto ao sopé. As estruturas que estão situadas na linha de costa podem ainda estar sujeitas a risco de galgamento oceânico (POOCSS - Plural, 2003).

A Figura 2.9 mostra um pormenor da Praia da Fonte da Telha, onde se pode ver que a praia se encontra poluída por materiais de plástico como hastes de cotonetes, tampas de garrafas e *pellets*. É importante referir ainda que tanto em 2008 como em 2009 esta praia não teve bandeira azul, devido à falta de apoios de praia, condições de higiene e estacionamento.



**Figura 2.9 – Pormenor da areia da praia Fonte da Telha, 2009**

## **2.3 Metodologia**

No desenvolvimento do presente trabalho houve a necessidade de adoptar diversos pressupostos, metodologias e análises de dados para que fosse possível atingir os objectivos propostos. Assim, inicialmente surgiu a necessidade de identificar quais os principais contaminantes a quantificar e as melhores metodologias para essas quantificações.

Nos primeiros três meses de trabalho, na fase das recolhas preliminares foram consultados diversos artigos científicos para apoiar a selecção da metodologia de recolha. As primeiras amostras preliminares foram recolhidas em Março de 2008 e analisadas por espectroscopia de infra-vermelhos com transformação de Fourier - micro-FTIR - para identificação dos diversos tipos de polímeros. Todas as amostras analisadas no micro-FTIR pertenciam à praia da Cresmina.

Posteriormente fez-se uma segunda recolha preliminar de um número mais significativo de *pellets* a fim de se poder analisar a quantidade de POPs adsorvidos. Durante o trabalho realizado em 2008 foram identificadas algumas incorrecções no modo de amostragem e nas



próprias análises laboratoriais para determinação dos POPs já que a técnica utilizada teve de sofrer algumas adaptações face ao material em análise. As melhorias introduzidas no ano 2009 passaram pela optimização do processo de recolha de amostras, aumentando a quantidade de *pellets* para a análise de POPs, o que acabou por diminuir também o erro de quantificação. Assim, foram criadas duas áreas de recolha de amostras, onde para a finalidade de quantificação de POPs, as amostras foram recolhidas com um crivo, para que desta forma além de evitar transportar sedimento para laboratório, ser possível obter quantidades significativas. As praias seleccionadas tinham condições semelhantes tanto a nível de areal como em relação às condições de hidrodinamismo, que transportam plástico para a praia. Sendo assim é possível obter quantidades significativas de *pellets* e de plástico no areal.

O esquema da figura 2.10 representa o esquema da metodologia adoptada por passos, sendo que os subcapítulos seguintes definem cronologicamente a metodologia adoptada.

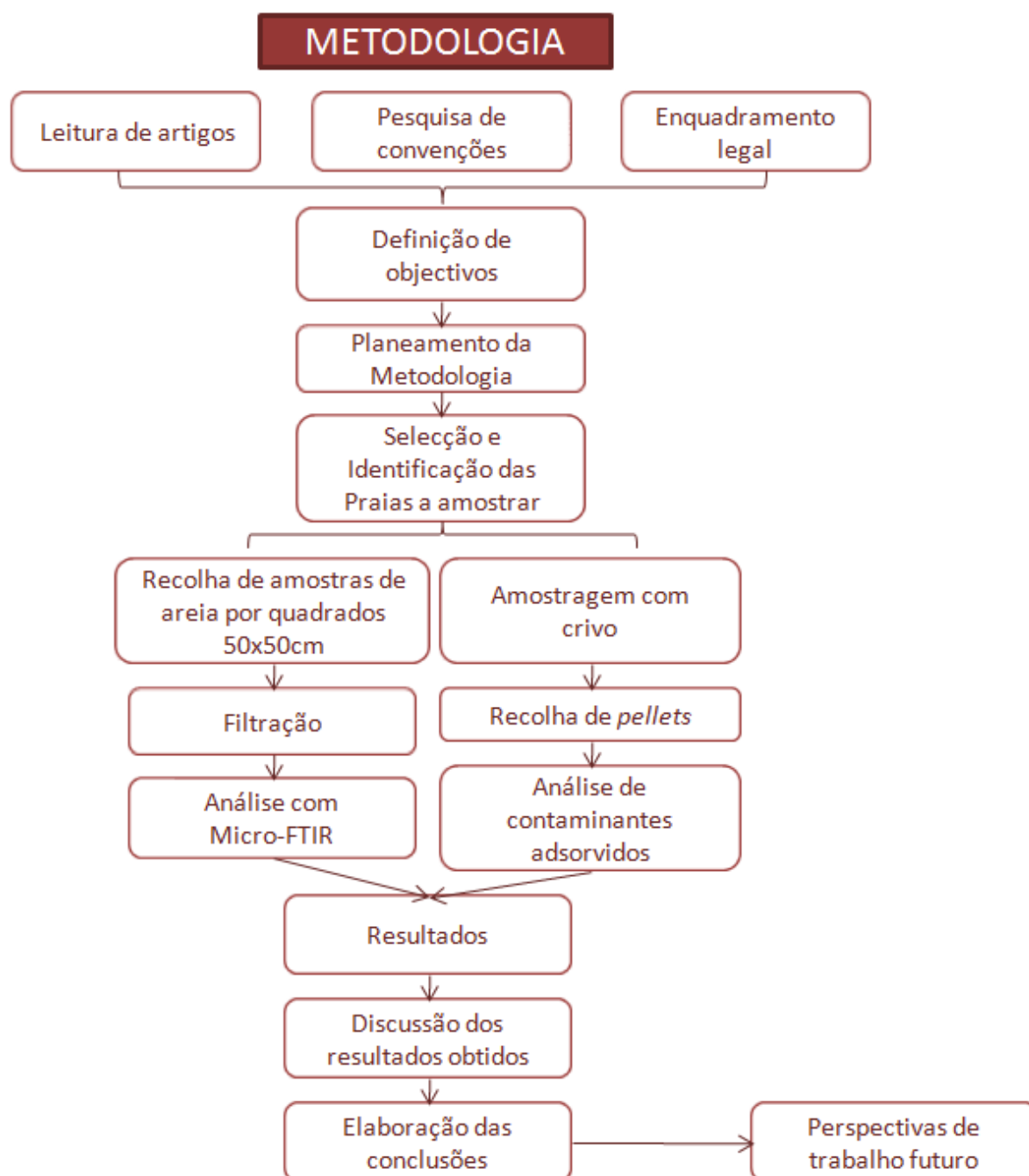


Figura 2.10 – Esquema sequencial da metodologia adoptada no trabalho

### 2.3.1 Recolha de amostras

A recolha de amostras foi feita nas praias anteriormente referidas, junto à última linha de maré, partindo do pressuposto que a maioria dos plásticos teria sido arrastada pelo mar até essa localização. Ao longo desta linha foram escolhidas áreas aleatórias onde se assentaram dois tipos de quadrados de amostragem (50x50 cm e 2x2 m). Nos quadrados de 50x50 cm, foram retirados os primeiros 2 cm de areia para sacos de papel, a fim de evitar contaminações, sendo os sacos de papel colocados dentro de sacos de plástico resistente, devidamente etiquetados e transportados para o laboratório. A figura 2.11 mostra a

delimitação de uma das áreas de amostragem preliminar (quadrado de 50x50 cm), do qual foram retirados os primeiros 2 cm de areia.



**Figura 2.11 – Pormenor de um dos quadrados de amostragem, Praia da Cresmina Março, 2008.**

No caso dos quadrados de 2x2 m, os primeiros 2 cm de areia foram passados por um crivo de metal com uma malha de aproximadamente 2 mm construído especialmente para a recolha. A opção da malha ser metálica deve-se novamente a evitar contaminações das amostras. A recolha com crivo além de facilitar a amostragem, pois permite recolher maiores quantidades com menor esforço, faz com que a areia permaneça na praia diminuindo a pressão causada pelo próprio processo de amostragem. A figura 2.12 mostra o processo de amostragem deste tipo de recolha recorrendo ao crivo.





**Figura 2.12 - Pormenor de amostragem com utilização de um crivo, Praia da Cresmina Março, 2009.**

As diferentes amostras foram posteriormente transportadas para o laboratório, onde foram pesadas e separadas consoante a finalidade de análise, seguindo metodologias distintas.

#### **2.3.1.1 Amostragem em quadrados de 50x50 cm**

Relativamente ao processamento de amostras que tinham como finalidade a determinação do tamanho que o plástico pode atingir, cada amostra individual seguiu um conjunto sequencial de passos. Todos os frascos, recipientes, tanques e caixas usadas foram de vidro, previamente descontaminadas.

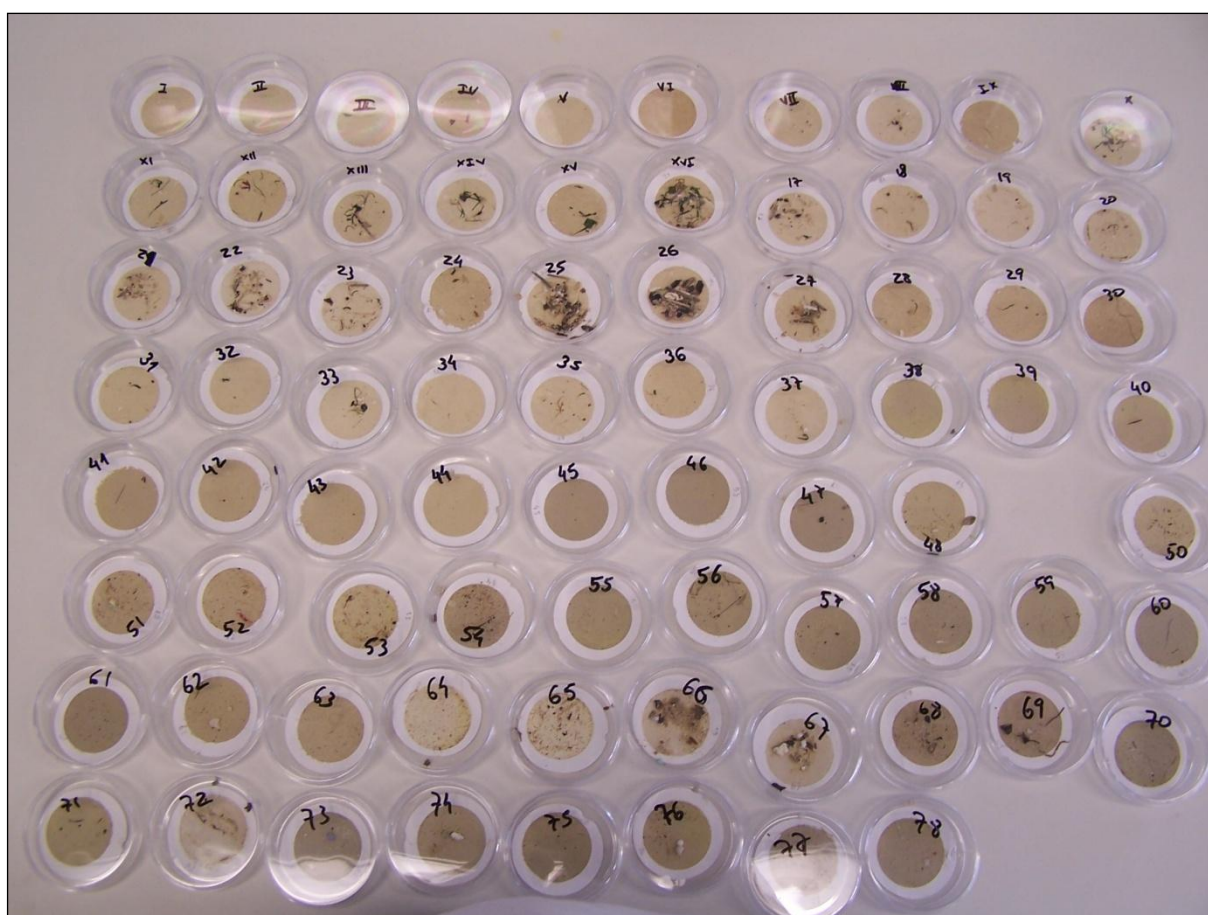
As amostras foram introduzidas em tanques ou recipientes de vidro em soluções hipersalinas de água destilada com cloreto de sódio (NaCl). A salinidade média do mar é cerca de 35 e as soluções onde a amostra de sedimento e plástico foram introduzidas tinham quatro vezes esta concentração. Ao aumentarmos a salinidade, o plástico que tem tendência para flutuar, irá concentrar-se à superfície da solução facilitando a separação de *pellets* e outros tipos e formas de plástico. Após separados os diferentes plásticos para caixas de Petri, as amostras foram então pesadas em balanças analíticas de precisão. Posteriormente, e uma vez que esta análise estava focada em saber o tamanho mínimo dos plásticos, a solução hipersalina foi filtrada com ajuda de uma bomba de vácuo GAST, sobre filtros de fibra de vidro Whatman® (~1µm de poro) com diâmetro de 47 mm. Estes filtros combinam a retenção de partículas com uma boa taxa de fluidez (Whatman, 2009). A tabela 2.2 mostra algumas especificações dos filtros usados.

**Tabela 2.2 – Especificações dos filtros usados (Whatman, 2009)**

Classe	Descrição	Retenção de partículas em líquido (µm)	Velocidade de filtração Herzberg (s)	Fluxo de ar (s/100ml/in <sup>2</sup> )	Espessura típica (µm)	Peso base (g m <sup>-2</sup> )
GF/C	Médio a rápido, alta carga	1,2*	100	6,7	260	53

\*taxa de retenção de partículas com 98% de eficiência

Todos os filtros foram devidamente identificados, e posteriormente observados à lupa binocular, com ampliações de 25x e de 50x, sendo retiradas as micro amostras para lâminas côncavas a fim de posteriormente serem analisadas por espectroscopia de infra-vermelhos (micro-FTIR Nicolet®). A imagem 2.13 mostra uma bateria de filtros numerados.



**Figura 2.13 – Filtros de onde foram retiradas as amostras de plástico por espectroscopia de infra-vermelhos.**

Neste capítulo será ainda descrita a metodologia da espectroscopia de infra-vermelho e no capítulo 3 é possível observar as amostras que foram identificadas em 2009 com base nesta metodologia.

### 2.3.1.2 **Amostragem em quadrados de 2 x 2 m**

As amostras foram separadas e introduzidas num recipiente de vidro numa solução salina de NaCl com quatro vezes a concentração da água do mar. Aí os *pellets* foram separados dos outros plásticos e divididos em quatro classes consoante a sua cor (brancos, pretos, envelhecidos e coloridos). Posteriormente os *pellets* foram submetidos a técnicas laboratoriais com vista à identificação de contaminantes.

## 2.3.2 **Análise laboratorial**

Neste subcapítulo aborda-se a metodologia para identificação dos plásticos por espectroscopia de infra-vermelhos (micro-FTIR) e identificação de POPs adsorvidos ao plástico por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (GC-MS).

### 2.3.2.1 **Espectroscopia de infra-vermelhos (FTIR)**

A técnica de espectroscopia FTIR (Fourier Transform Infrared) é uma técnica analítica de identificação de ligações químicas e estruturas de materiais através de espectros em infra-vermelho (IV).

A espectroscopia de infravermelho mede a absorção da radiação infravermelha pelas ligações químicas de um material. No espectro electromagnético, a radiação IV está compreendida entre os 700 e os 250 000nm, e divide-se em três regiões: IV próximo, IV médio e IV longínquo. Quando um feixe de luz infravermelha incide numa molécula, interage com os seus modos de vibração fundamentais, elevando-os a um estado excitado. Para que um modo vibracional seja activo no IV, o momento dipolar da molécula deve alterar-se quando os átomos se movem relativamente uns aos outros. Os grupos funcionais de uma molécula apresentam modos de vibração característicos (*stretching / bending*), dos quais resultam as bandas de absorção no espectro: cada grupo funcional absorve a radiação IV a um comprimento de onda específico, correspondente a um pico no espectro.

A região do IV médio (4000-400  $\text{cm}^{-1}$ ) é a mais utilizada para a identificação de compostos, apresentando espectros únicos para cada composto. De facto, pode dizer-se que não existem dois espectros iguais para compostos diferentes, pelo que também se considera esta zona uma impressão digital do composto. A posição das bandas no espectro de IV está presente como números de onda  $\bar{\nu}$  cuja unidade é  $\text{cm}^{-1}$  (Hummel, 2002).

É de referir a importância da aplicação da transformada de Fourier tratando-se de um método matemático que transforma um espectro em função do tempo num espectro com a

intensidade em função da frequência pois a frequência e o tempo são invertíveis ( $\nu=1/t$ ). Assim, não é necessário medir as frequências para conhecer as frequências absorvidas, basta saber a intensidade ao longo do tempo e aplicando a transformada de Fourier, obter as frequências.

Os espectros traçados são gráficos de absorvância em função do comprimento de onda, sendo que cada pico representa uma área específica do espectro relativo a um tipo de ligação química (e.g. ligação dupla ou ligação tripla). Os espectros obtidos foram comparados com as bases de dados existentes no software Thermo Nicolet® OMNIC FT-IR, que compila bases de dados da Aldrich®, Hummel® e Nicolet®.

O espectroscópio está acoplado a um espectrómetro de massa, sendo necessário introduzir azoto líquido no micro-FTIR cerca de 40 minutos antes da sua utilização. O processamento das amostras para análise passa pela compressão numa célula diamante (fig. 2.14), de modo a facilitar a passagem da radiação infra-vermelha e minimizar os erros associados. O aparelho encontra-se ainda ligado a um computador (fig. 2.15) que regista os espectros traçados e que dispõe de uma base de dados para identificação das amostras.



**Figura 2.14 – Amostra de microplástico a ser introduzida no compressor da célula diamante**





**Figura 2.15 – Espectroscópio de infra-vermelho**

#### **2.3.2.2 Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH) em plástico**

Para a determinação dos PAHs, adicionou-se a cada amostra um padrão interno deuterado (SUPELCO), composto por d10-acenafteno, d10-fenantreno, d12-criseno, d12-perileno e em seguida procedeu-se à extracção no equipamento Dionex ASE 200 (extracção acelerada com solventes) com uma mistura de hexano:acetona (1:1) a 100°C e 1500 psi durante 5 minutos, seguida de uma extracção estática de 5 minutos. O extracto obtido foi purificado numa coluna cromatográfica de sílica:alumina (1:1), sendo os compostos PAH eluídos com 30 ml de hexano:diclorometano (9:1) e 40 ml de hexano:diclorometano (4:1). Por último, a amostra foi concentrada e os PAH analisados por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (GC-MS), com o equipamento DSQ Thermo, operando em modo SIM (“Selected Ion Monitoring mode”). Estes compostos (acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo(K)fluoranteno, benzo(a)pireno, ibenzo(a,h)antraceno, benzo(ghi)perileno e indeno(1,2,3-cd)pireno) são identificados com base na comparação dos tempos de retenção e na razão dos iões ( $m/z$ ) de uma solução padrão de PAH, de marca NIST (SRM 2260a), contendo os mesmos analitos. A quantificação foi efectuada através de rectas de calibração

com pelo menos nove concentrações dessa solução padrão. Os limites de detecção para estes compostos variam entre 0,1 e 0,7 ng g<sup>-1</sup> (peso seco) (Martins, Ferreira, & Vale, 2008).

#### **2.3.2.3 Bifenil-policlorados (PCB) em plástico**

Para a determinação dos PCBs, os plásticos foram extraídos em Soxhlet com hexano durante 17h. O extracto obtido foi purificado com coluna de Florisil, eluído com n-hexano, seguindo-se um outro “clean-up” com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Os extractos foram injectados num cromatógrafo Hewlett Packard, modelo 6890 com coluna capilar J&W, DB5 (60m) e amostrador automático (Ferreira e Vale, 1995). A quantificação dos vários compostos foi efectuada através de soluções padrão, utilizando o método do padrão externo e usando rectas de calibração com, pelo menos, sete concentrações dos congéneres analisados. São quantificados os congéneres de PCB (CB18, CB26, CB44, CB49, CB52, CB101, CB105, CB118, CB128, CB138, Cb149, CB153, CB170, CB180 e CB187). O limite de detecção para estes compostos será 0,01 ng g<sup>-1</sup> (peso seco) (Martins, Ferreira, & Vale, 2005).

### 3 Resultados

Neste capítulo encontram-se os resultados da pré-amostragem de 2008 e os resultados da amostragem de 2009.

#### 3.1 *Praia da Cresmina*

Em 2008 foi feita uma amostragem em quadrados de 50x50 cm, na praia da Cresmina no Guincho. Nesta amostragem foram recolhidos *pellets* para análise de POPs e feitas algumas medições recorrendo à espectroscopia de infra-vermelhos de modo a identificar os tipos de plástico. Na figura 3.1 estão assinalados diferentes plásticos que foram analisados, sendo esta amostra composta por 3 *pellets*, algumas fibras e plásticos variados.



**Figura 3.1 – Conjunto de diferentes plásticos para análise por espectroscopia de IV, 2008.**

Os números da Figura 3.1 servem para legendar as amostras. Os resultados associados a esta figura encontram-se em anexo nas figuras 8.1 até 8.16. Os espectros em anexo aparecem seguidos dos padrões existentes na compilação de bases de dados do micro-FTIR, para melhor comparação e identificação do tipo de amostras. A tabela 3.1 apresenta os resultados obtidos da identificação dos plásticos da figura 3.6.

**Tabela 3.1 – Identificação das amostras de plástico processadas por espectroscopia de IV para 2008.**

<b>Amostra</b>	<b>Padrão</b>	<b>Polímero</b>
1 – Fio Verde	A-C 9	polietileno (PE)
2 – Esferovite	Estireno Homopolímero	poliestireno (PS)
3 – Pellet envelhecido	A-C 8	polietileno (PE)
4 – Esponja	Polietileno Uretano PPO+MBI	polietileno (PE)
5 - Pellet preto	Poliestireno butadieno	poliestireno (PS)
6 – Pellet Branco	Beaulieu of America Olefin	polipropileno (PP)
7 – Fio preto	Sunburst yarns, inc	polipropileno (PP)
8 - Plástico vermelho	Polipropileno, atáctico	polipropileno (PP)

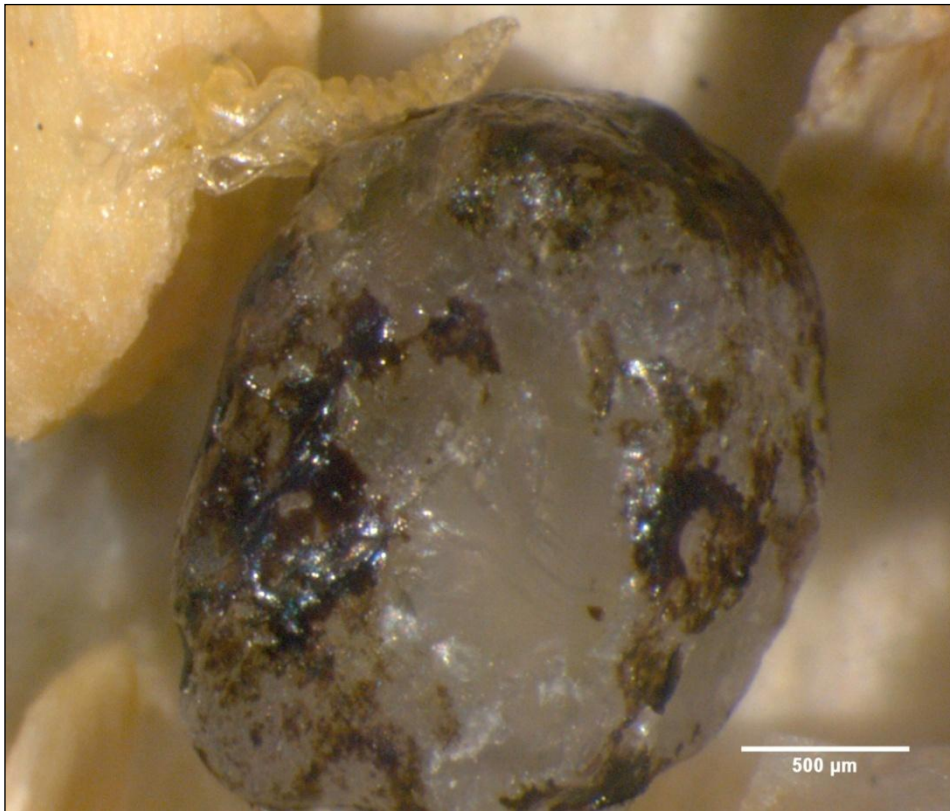
Dos vários plásticos identificados no ano de 2008 observou-se que os *pellets* analisados (3, 5 e 6) têm constituição diferente (PE, PS e PP). Os *pellets* foram separados em quatro classes – brancos, pretos, coloridos e envelhecidos – sendo os mais comuns na praia os brancos e os envelhecidos. Os coloridos e os pretos na sua maioria eram polipropileno (PP) à excepção do pellet preto que aparece na tabela. O pellet preto analisado distinguia de todos os outros *pellets* pretos em vários parâmetros, uma vez que era mais moldável e esponjoso. A classe de *pellets* brancos refere-se na realidade aos *pellets* transparentes, sendo os *pellets* efectivamente brancos contabilizados na classe *pellets* coloridos.

Em 2008 foram identificados oito plásticos como sendo polipropileno, oito como polietileno, cinco como poliestireno e um como poliéster.

Para o ano 2009, uma vez que a metodologia foi optimizada para o objectivo proposto foi possível ter resultados mais precisos tanto na determinação de plásticos por espectroscopia de infra-vermelho como na determinação de POPs adsorvidos ao plástico.

Como referido no capítulo anterior, as amostras foram analisadas individualmente à lupa binocular de alta precisão com o intuito de determinar o tamanho mínimo que os *pellets* poderiam ter. As figuras seguintes mostram as amostras vistas à lupa, com resoluções de 25x e de 50x.





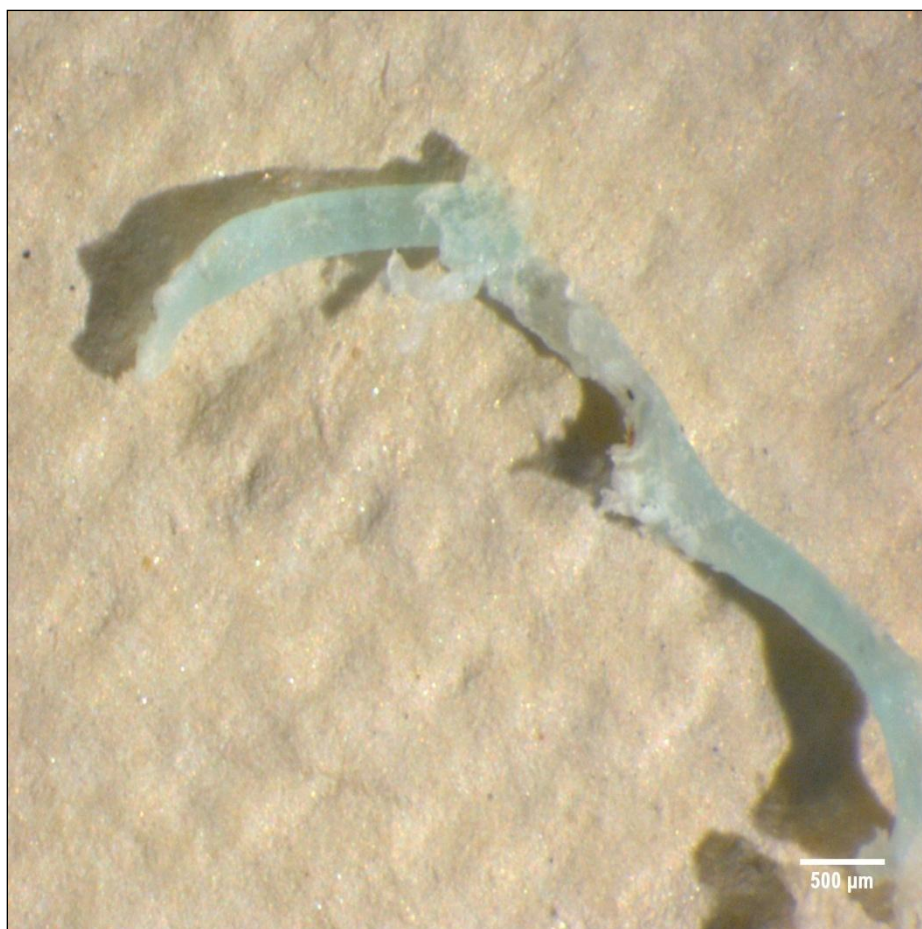
**Figura 3.2 – Pellet de polipropileno com nafta adsorvida, ampliação 50x, 2009.**

A figura 3.2 mostra um pellet de polipropileno que tem adsorvido à superfície um derivado de petróleo, a nafta, que é uma substância tóxica para o meio ambiente, causando também sintomas para o Homem como irritação de olhos, náuseas, secura de pele entre outros.

A figura 3.3 mostra uma amostra de esferovite que tem aproximadamente 1,5 mm e que pode entrar na cadeia trófica do mesozooplâncton (ver Tabela 1.1). A figura 3.4 mostra um exemplo de polietileno já degradado.



**Figura 3.3 – Amostra de esferaovite, ampliação 50x, 2009.**



**Figura 3.4 – Amostra de plástico degradado (polietileno), ampliação 25x, 2009.**

A figura 3.5 mostra uma amostra de fio de nylon azul enrolado. Este pequeno fio pode causar problemas de estrangulamento de pequenos organismos ou simplesmente ser confundido com uma partícula de comida e causar problemas de obstrução interna aos organismos quando ingerido.

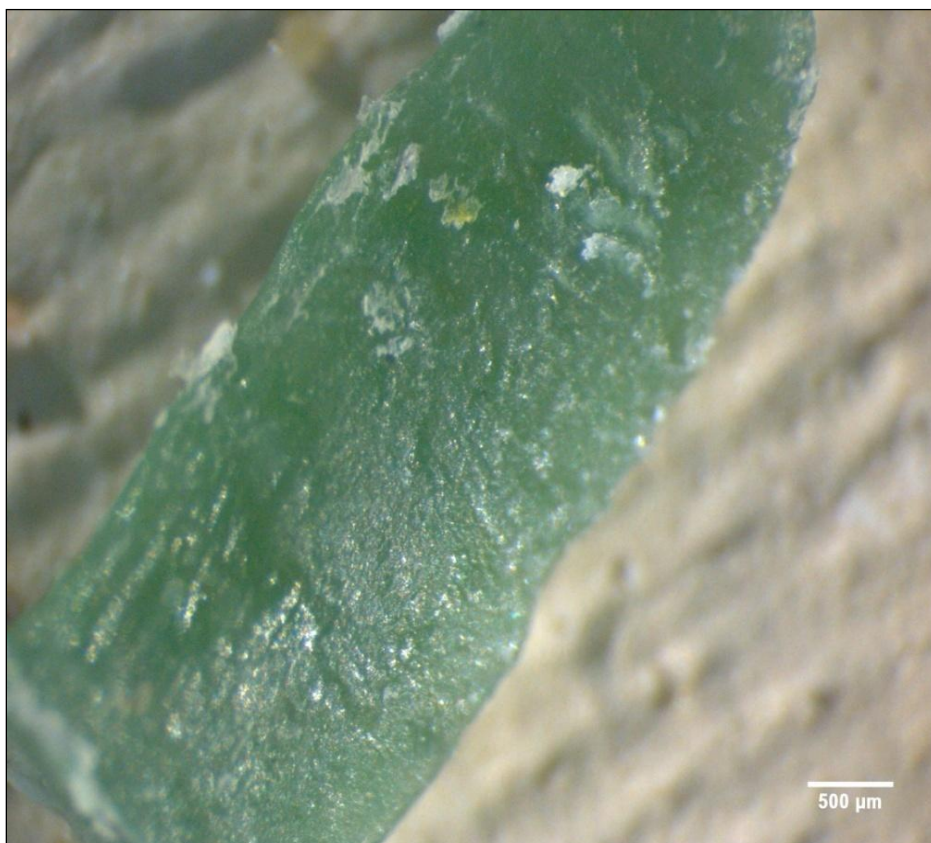


**Figura 3.5 – Amostra de fio azul (poliéster), ampliação 50x, 2009.**

A figura 3.6 mostra uma amostra de plástico de polipropileno, e que é bastante maior que as outras amostras apresentadas. A textura e o tamanho foram os factores que chamaram a atenção da identificação da amostra.

A figura 3.7 apresenta uma amostra de um plástico avermelhado (polipropileno) com escamas de uma superfície de revestimento branca que não foi identificada.





**Figura 3.6 – Amostra de plástico verde (polipropileno) , ampliação 25x, 2009.**



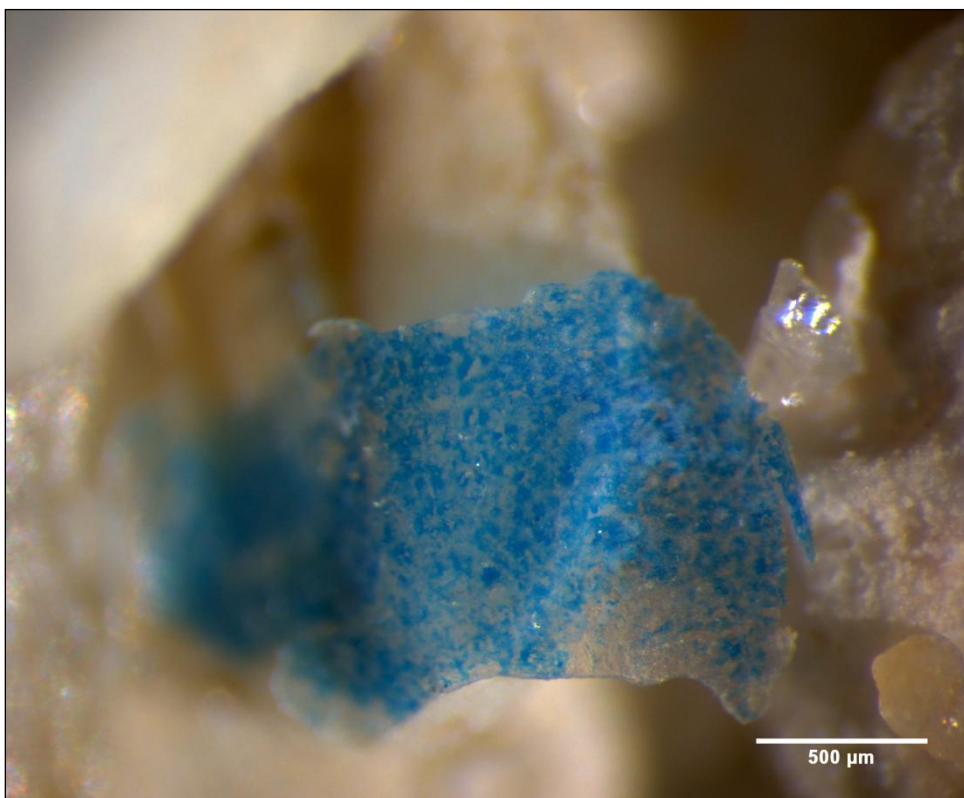
**Figura 3.7 – Amostra de plástico (polipropileno), ampliação 25x, 2009.**

A imagem da figura 3.8 mostra um plástico que poderia ser facilmente confundido com um pellet se a cor e a textura não fossem diferentes. Apesar de esta amostra ser do mesmo material que alguns *pellets* apresenta irregularidades características da clivagem e degradação ao longo do tempo.

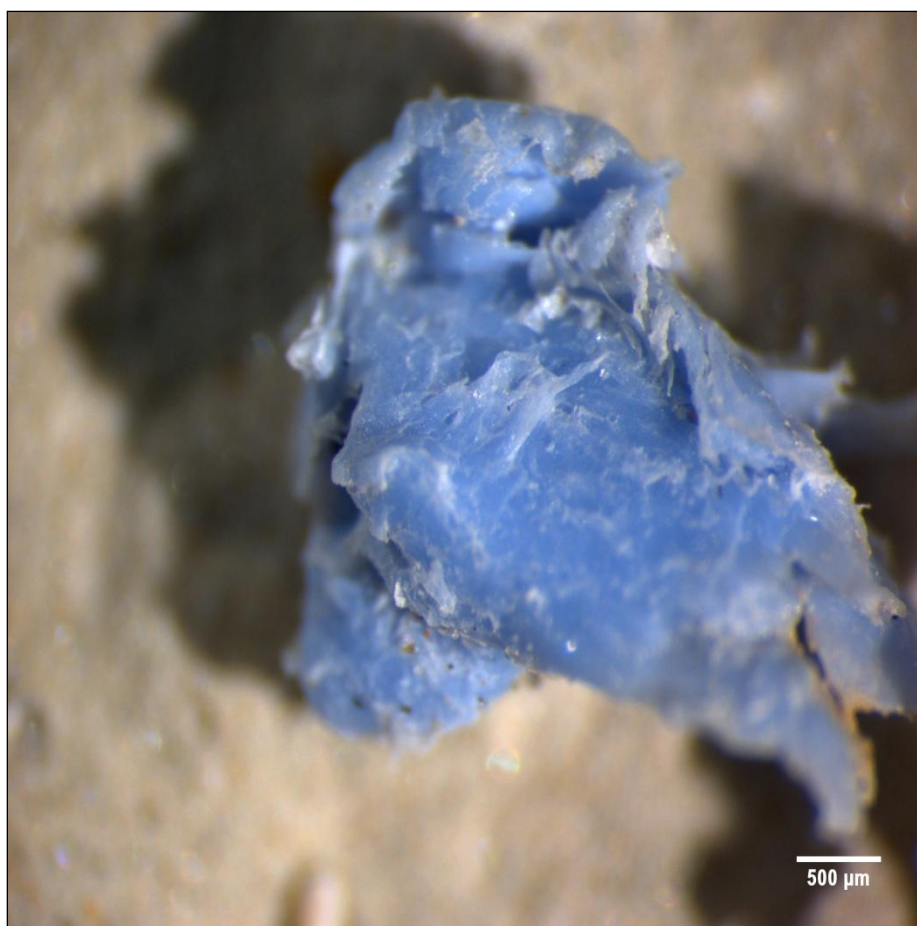
As figuras 3.9 e 3.10 mostram plásticos degradados, provavelmente de restos do sistema de segurança das tampas de garrafa de água.



**Figura 3.8 – Amostra de plástico arredondado (Polietileno), ampliação 50x, 2009.**



**Figura 3.9 – Amostra de plástico degradado (polipropileno), ampliação 50x, 2009.**



**Figura 3.10 – Amostra de plástico degradado (Polietileno), ampliação 25x, 2009.**

A tabela 3.2 apresenta os resultados de identificação de plásticos recorrendo à espectroscopia de infra-vermelho (micro-FTIR) para o ano de 2009, onde foram analisados os plásticos das figuras 3.2 até 3.10. As figuras em anexo (8.17 a 8.34) mostram os obtidos em 2009 seguidos dos padrões de comparação.

**Tabela 3.2 - Identificação das amostras de plástico por espectroscopia de IV para 2009.**

<b>Amostra</b>	<b>Padrão</b>	<b>Polímero</b>
1 – Pellet envelhecido	Sunburst yarns, inc	polipropileno (PP)
2 – Esferovite	Styrene Homopolymer (Vinyl)	Poliestireno (vinil)
3 – Plástico degradado verde	A-C 9	polietileno (PE)
4 – Fio azul	Poly(isoprene), 1,4-cis	poli-isopropeno
5 – Plástico verde	Polipropileno, atático	polipropileno (PP)
6 – Plástico vermelho	Polipropileno, isotático	polipropileno (PP)
7 – Plástico arredondado	A-C 9	polietileno (PE)
8 – Plástico fino degradado	Olefin	polipropileno (PP)
9 – Plástico degradado	A-C 8	polietileno (PE)

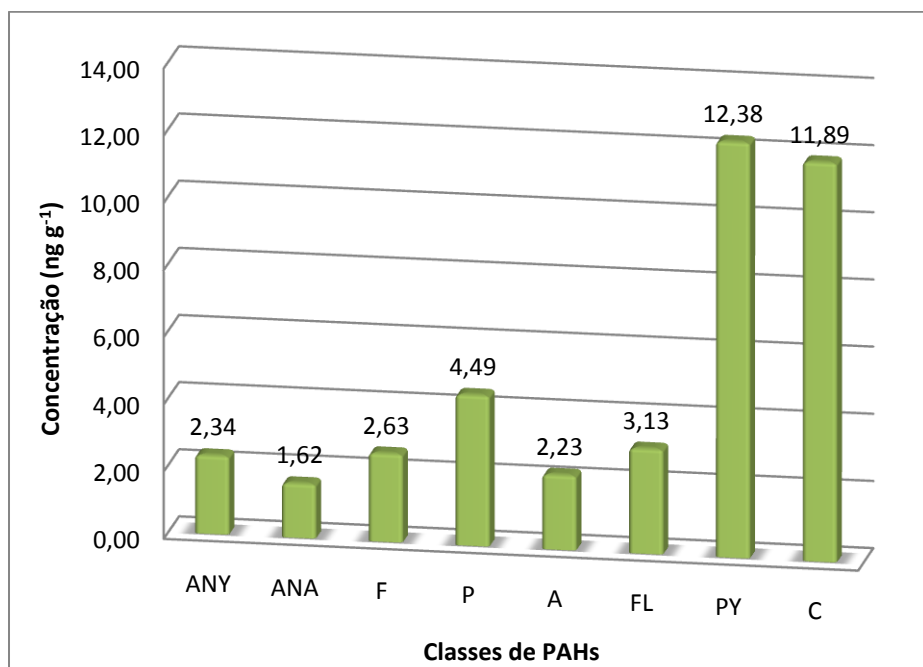
No que diz respeito aos resultados apresentados na tabela anterior é importante referir que no caso da amostra 1, *pellet* envelhecido com nafta adsorvida, a parte analisada no micro-FTIR foi retirada do centro do *pellet* e não na superfície, precisamente para que a amostra não fosse contaminada, indicando o espectro da nafta em vez do espectro do plástico.

Relativamente aos POPs adsorvidos ao plástico nas amostras preliminares de 2008 apenas foi possível obter resultados de PAHs para a praia da Cresmina, mas os valores obtidos ficaram muito abaixo dos valores de 2009 principalmente pela reduzida quantidade de *pellets* utilizados nessa análise. A tabela 3.3 indica a abreviatura das classes de PAHs presentes nas figuras seguintes, contendo a tabela 8.6, em anexo, a nomenclatura das classes de PAHs testados na análise laboratorial.

Para realizar estas análises de POPs as quantidades de *pellets* utilizadas foram 0,75g para os *pellets* coloridos, 0,97g para os *pellets* pretos, 1,99g para os *pellets* envelhecidos e 2,08g para os *pellets* brancos.

**Tabela 3.3 – Resumo da nomenclatura de classes de PAHs.**

Composto	Abreviatura
Acenaftileno	ANY
Acenafteno	ANA
Fluoreno	F
Fenantreno	P
Pireno	PY
Antraceno	A
Fluoranteno	FL
C1-Fluoranteno	C1-FL
C2-Fluoranteno	C2-FL
C3-Fluoranteno	C3-FL
Benzoantraceno	BA
Criseno	C
Benzo[ $\beta$ ]fluoranteno	BBF
Benzo[ $\kappa$ ]fluoranteno	BKF
Benzo[e]pireno	BEP
Benzo[ $\alpha$ ]pireno	BAP
Perileno	Per
Indeno(1,2,3-cd)pireno	IN

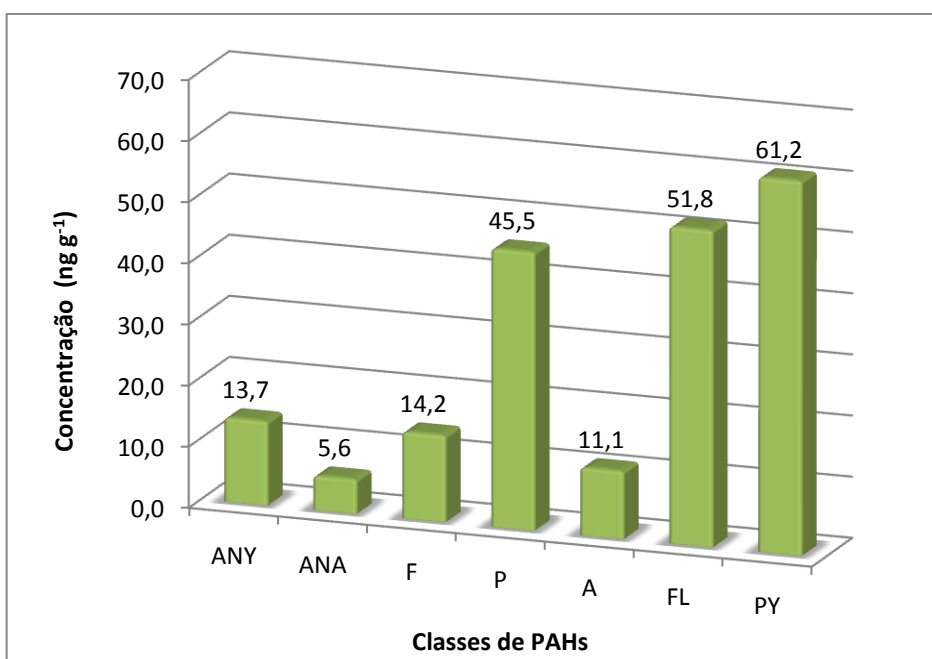


**Figura 3.11 - Classes de PAHs praia da Cresmina de 2008.**



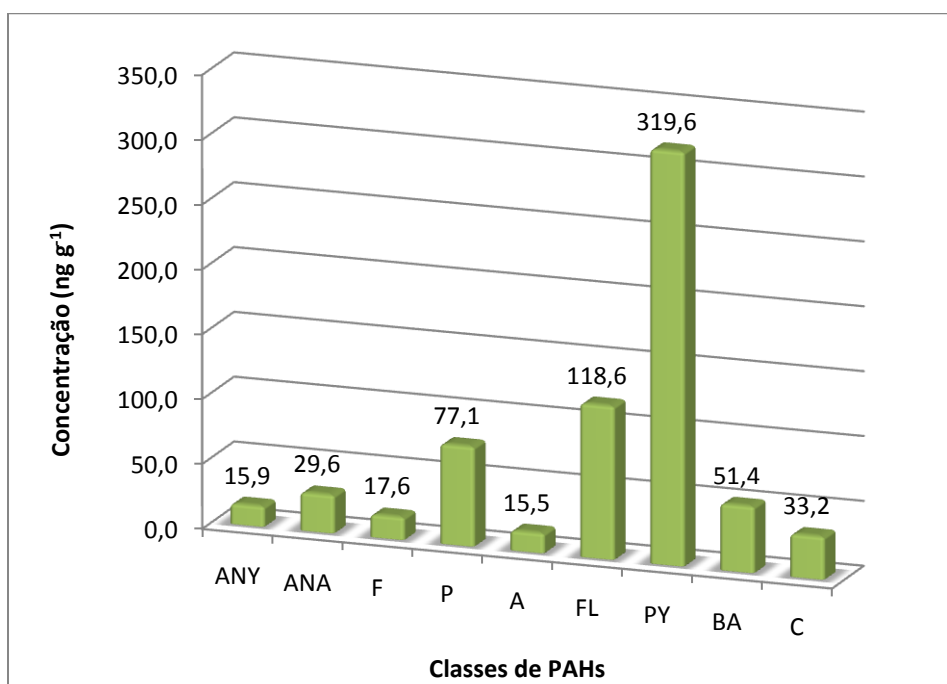
De acordo com a figura 3.11 os compostos que apresentam maior concentração na amostra foram o Pireno com 30% do total da amostra ( $12,38 \text{ ng g}^{-1}$ ) e o Criseno com 29% ( $11,89 \text{ ng g}^{-1}$ ). Estas concentrações são relativamente baixas, mas como foi anteriormente explicado a quantidade de *pellets* não foi suficiente para que os dados fossem conclusivos.

Em 2009 com as mudanças metodológicas da recolha de amostras foi possível ter quantidades semelhantes às encontradas noutros estudos. Os *pellets* foram divididos em quatro classes (coloridos, brancos, pretos e envelhecidos) para os dois tipos de análise. Os gráficos das figuras 3.12, 3.13, 3.14, e 3.15 mostram as classes de PAHs para a praia da Cresmina de acordo com as quatro classes descritas.



**Figura 3.12 - Concentrações de PAHs na amostra de pellets coloridos da Praia da Cresmina, 2009.**

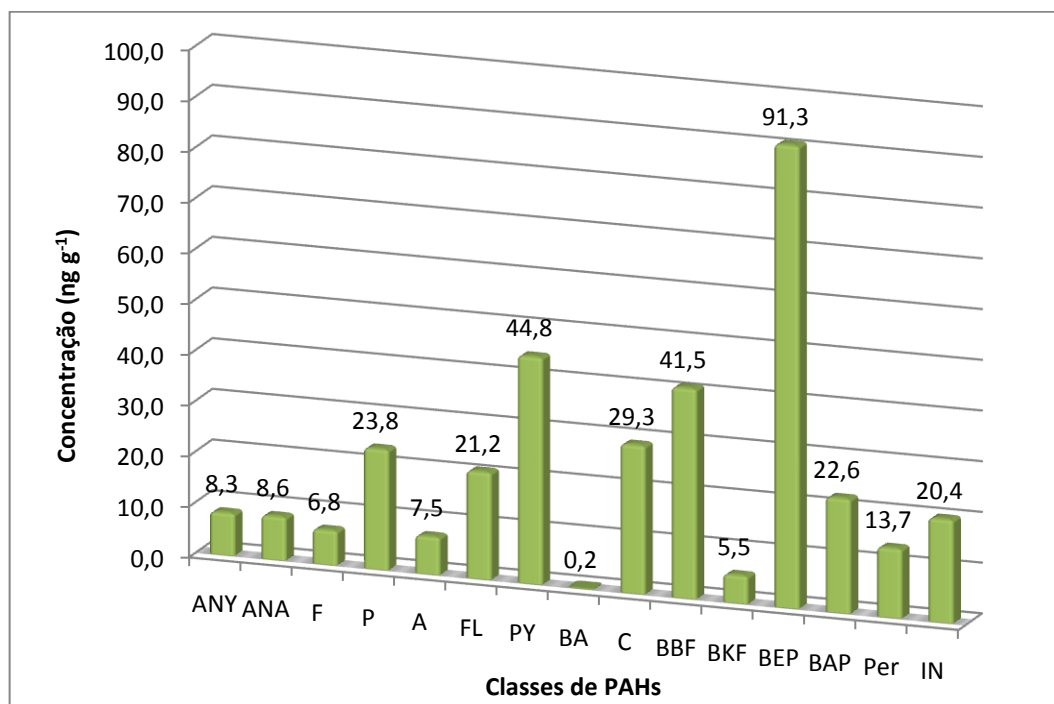
Observando a figura anterior é possível notar que as classes que têm uma concentração maior são Pireno correspondendo a 30% ( $61,2 \text{ ng g}^{-1}$ ) do total da amostra, Fluoranteno com 26% ( $51,8 \text{ ng g}^{-1}$ ) e Fenantreno com 22% ( $45,5 \text{ ng g}^{-1}$ ).



**Figura 3.13 - Concentrações de PAHs na amostra de pellets pretos da Praia da Cresmina, 2009.**

A figura 3.13 mostra as classes de PAHs para os *pellets* pretos da Praia da Cresmina, sendo as classes com maior concentração de POPs, o Pireno com 47% do total da amostra (319,6 ng g<sup>-1</sup>) seguido do Fluoretano com 18% (118,6 ng g<sup>-1</sup>) e do Fenantreno com 11% (77,1 ng g<sup>-1</sup>).

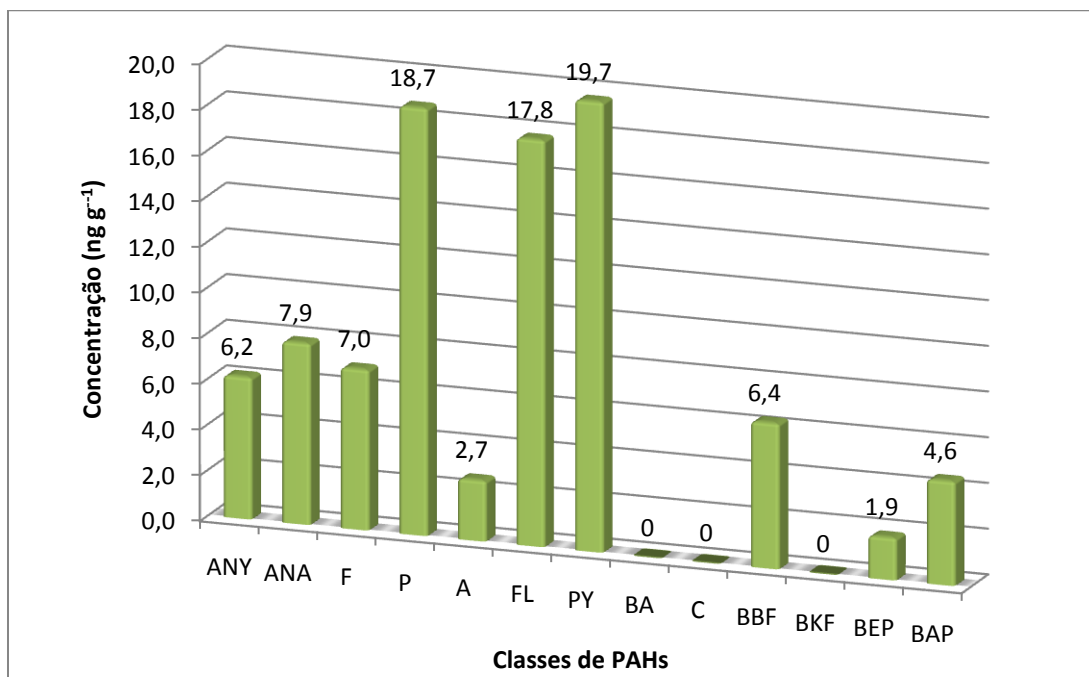
Os *pellets* envelhecidos são aqueles que se encontram mais degradados que os outros *pellets* porque permaneceram mais tempo sujeitos à exposição de POPs nas praias (ou nos oceanos).



**Figura 3.14 - Concentrações de PAHs na amostra de pellets envelhecidos da Praia da Cresmina, 2009.**

A figura 3.14 mostra as concentrações de PAHs por classe, sendo a classe com maior concentração o Benzo[e]pireno com 26% (91,3 ng g<sup>-1</sup>) do total da amostra. As outras classes com concentrações importantes de poluentes são o Pireno com 13% (44,8 ng g<sup>-1</sup>) e o Benzo[β]fluoranteno com 12% (41,5 ng g<sup>-1</sup>). As outras classes que têm ainda valores elevados são o Criseno, o Fenantreno e o Benzo[α]pireno.

Finalmente para a amostra de PAHs da Praia da Cresmina, a figura 3.20 mostra as classes de POPs.



**Figura 3.15 – Concentrações de PAHs na amostra de pellets brancos da Praia da Cresmina, 2009.**

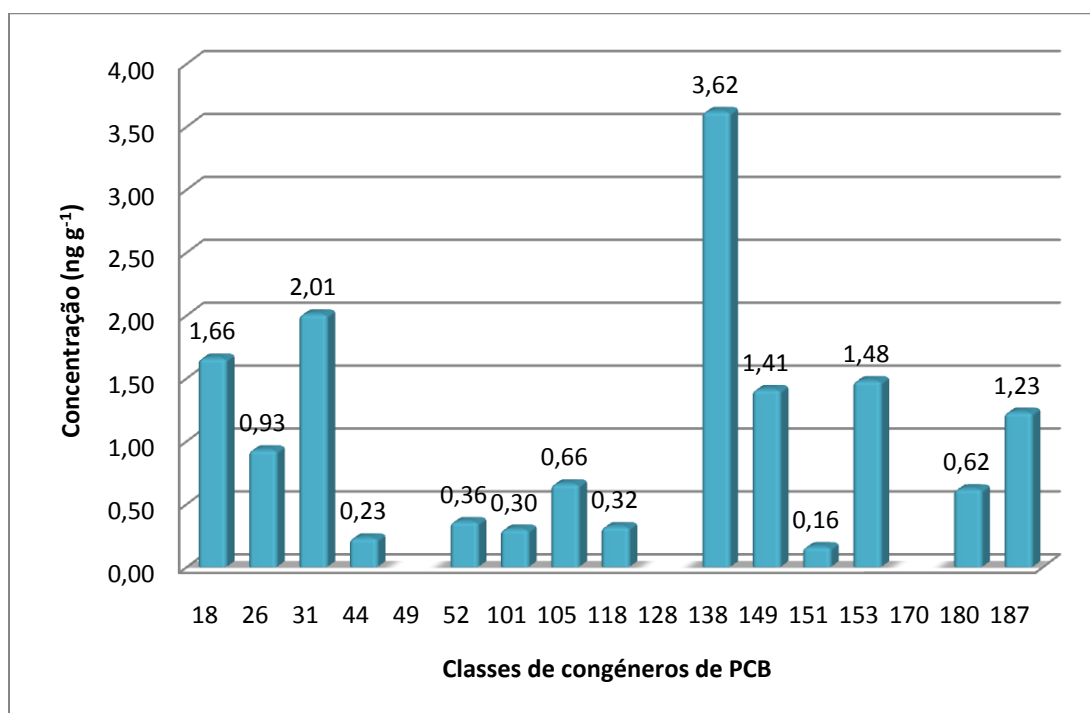
De acordo com o gráfico da figura anterior as classes que apresentam maior concentração de POPs são o Pireno com 21% ( $19,7 \text{ ng g}^{-1}$ ) do total da amostra, o Fenantreno com 20% ( $18,7 \text{ ng g}^{-1}$ ) e o Fluoranteno com 19% ( $17,8 \text{ ng g}^{-1}$ ).

De modo a não tornar repetitivo a legenda das figuras 3.16 a 3.19 a tabela 3.4 mostra as classes de congêneros de PCBs que nelas se encontram, sendo a tabela 8.7 em anexo a adaptação completa da tabela da Environmental Protection Agency (EPA, 2009) onde constam todos os congêneros testados na análise laboratorial.

**Tabela 3.4 – Classes de congêneros de PCBs da análise laboratorial (adaptado de EPA, 2009).**

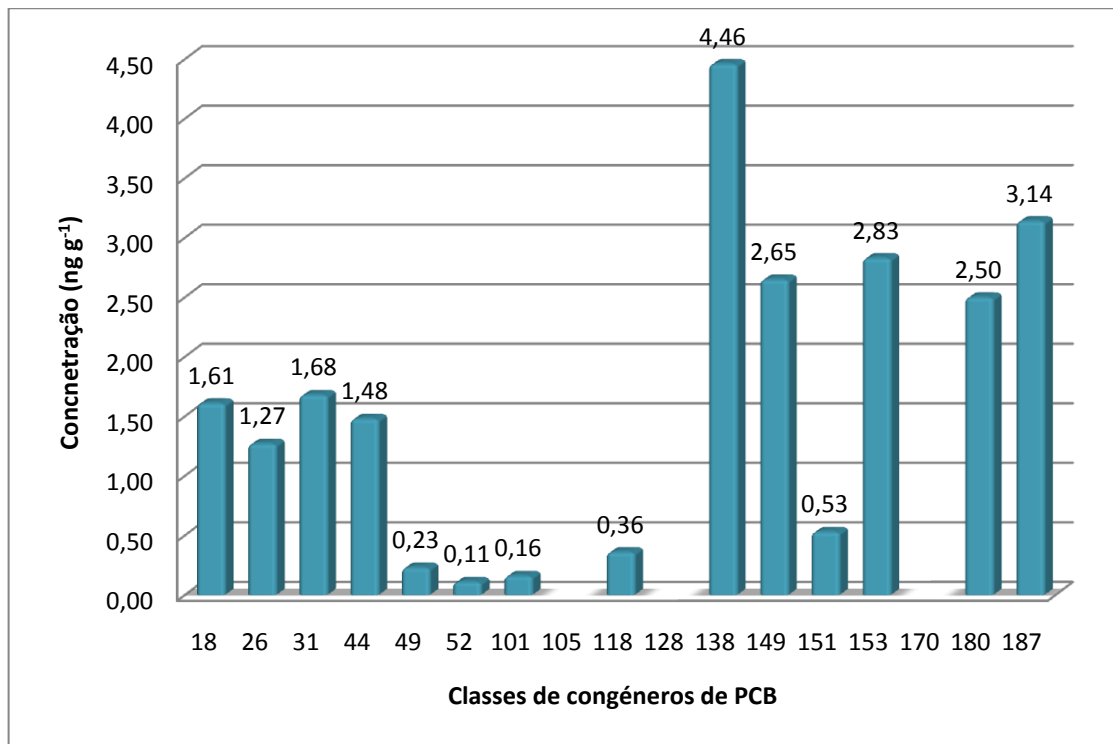
Número do congênero	Nomenclatura IUPAC	CASRN (*)
18	2,2',5-Triclorobifenil	37680-65-2
26	2,3',5-Triclorobifenil	38444-81-4
31	2,4',5-Triclorobifenil	16606-02-3
44	2,2',3,5'-Tetraclorobifenil	41464-39-5
52	2,2',5,5'-Tetraclorobifenil	35693-99-3
101	2,2',4,5,5'-Pentaclorobifenil	37680-73-2
105	2,3,3',4,4'-Pentaclorobifenil	32598-14-4
118	2,3',4,4',5-Pentaclorobifenil	31508-00-6
128	2,2',3,3',4,4'-Hexaclorobifenil	38380-07-3
138	2,2',3,4,4',5'-Hexaclorobifenil	35065-28-2
149	2,2',3,4',5',6-Hexaclorobifenil	38380-04-0
151	2,2',3,5,5',6-Hexaclorobifenil	52663-63-5
153	2,2',4,4',5,5'-Hexaclorobifenil	35065-27-1
155	2,2',4,4',6,6'-Hexaclorobifenil	33979-03-2
180	2,2',3,4,4',5,5'-Heptaclorobifenil	35065-29-3
187	2,2',3,4',5,5',6-Heptaclorobifenil	52663-68-0

A figura 3.16 mostra as concentrações dos congêneros de PCB na amostra de *pellets* coloridos sendo os congêneros que apresentam uma maior concentração os números 138, 31, e o 18, com respectivamente 24% (3,63 ng g<sup>-1</sup>), 13% (2,01 ng g<sup>-1</sup>) e 11% (1,66 ng g<sup>-1</sup>) do total da amostra.



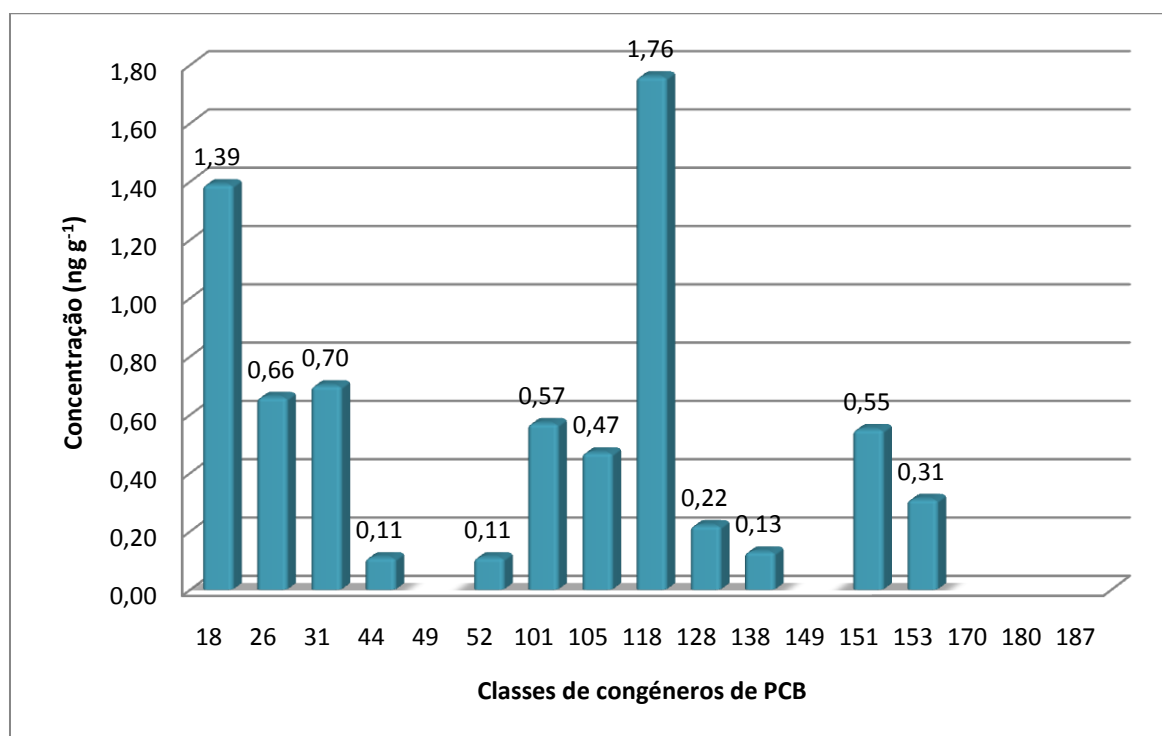
**Figura 3.16 – Concentração de congêneros de PCB na amostra de pellets coloridos da praia da Cresmina, 2009.**

A figura 3.17 representa as concentrações de congêneros de PCB para a amostra de *pellets* pretos da praia da Cresmina, onde se pode observar que as classes que apresentam maiores valores são as respeitantes aos congêneros 138, 187, 153, 149 e 180, respectivamente com 19% (4,46 ng g<sup>-1</sup>), 14% (3,14 ng g<sup>-1</sup>), 12% (2,83 ng g<sup>-1</sup>), 12% (2,65 ng g<sup>-1</sup>) e 11% (2,50 ng g<sup>-1</sup>) do total da amostra.



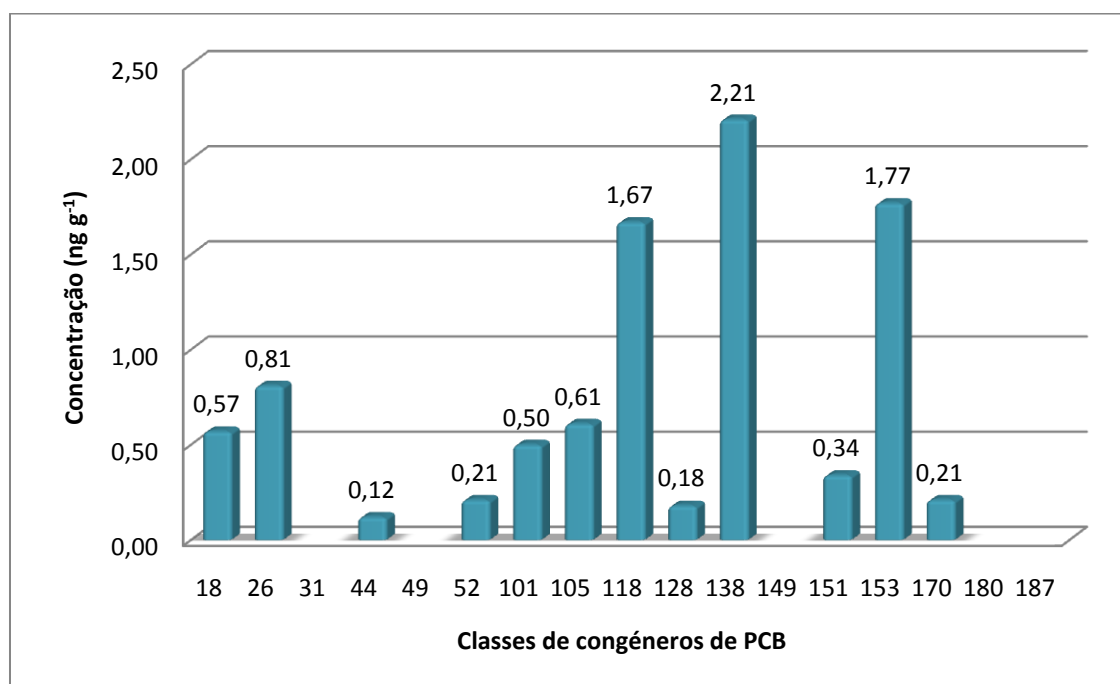
**Figura 3.17 - Concentração de congêneros de PCB na amostra de pellets pretos da praia da Cresmina, 2009.**

A figura 3.18 representa as classes de congêneros de PCBs na amostra de *pellets* da praia da Cresmina, onde se pode observar que as classes que apresentam maiores valores de concentração são os números 118, 18 e 31, com respectivamente 25% (1,76 ng g<sup>-1</sup>), 20% (1,39 ng g<sup>-1</sup>) e 10% (0,70 ng g<sup>-1</sup>) do total de poluentes na amostra.



**Figura 3.18 - Concentração de congêneros de PCB na amostra de pellets envelhecidas da praia da Cresmina, 2009.**

A figura 3.19 representa as concentrações das amostras de *pellets* brancos da praia da Cresmina, e apresenta maiores concentrações para os congêneros de PCB número 138, 118 e 153, com respectivamente 24% (2,21 ng g<sup>-1</sup>), 19% (1,77 ng g<sup>-1</sup>), 18% (1,67 ng g<sup>-1</sup>).



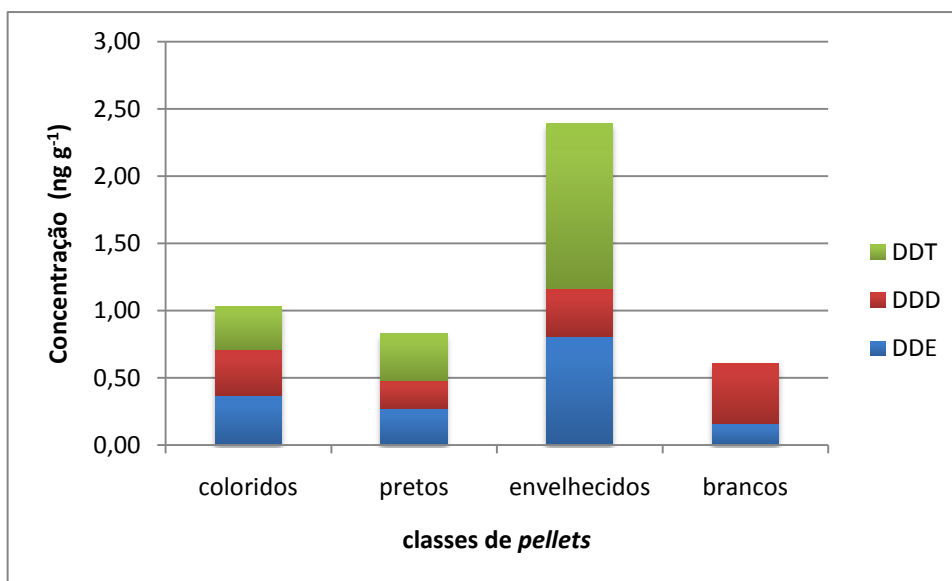
**Figura 3.19 - Concentração de congêneros de PCB na amostra de pellets brancos da praia da Cresmina, 2009.**



Os *pellets* foram ainda testados para substâncias como DDD (Dicloro-Difenil-Dicloroetano), DDE (1,1-Dicloro-2,2-Bis(P-Clorofenil) Etileno) e DDT (Dicloro-Difenil-Tricloroetano). A tabela 3.5 representa as concentrações de DDE, DDD e DDT presentes na figura 3.20.

**Tabela 3.5 – Concentrações de derivados de PCB da praia da Cresmina.**

<i>Pellets</i>	DDE (ng g <sup>-1</sup> )	DDD (ng g <sup>-1</sup> )	DDT (ng g <sup>-1</sup> )
coloridos	0,37	0,34	0,32
pretos	0,27	0,21	0,35
envelhecidas	0,81	0,35	1,23
brancos	0,16	0,45	0,00

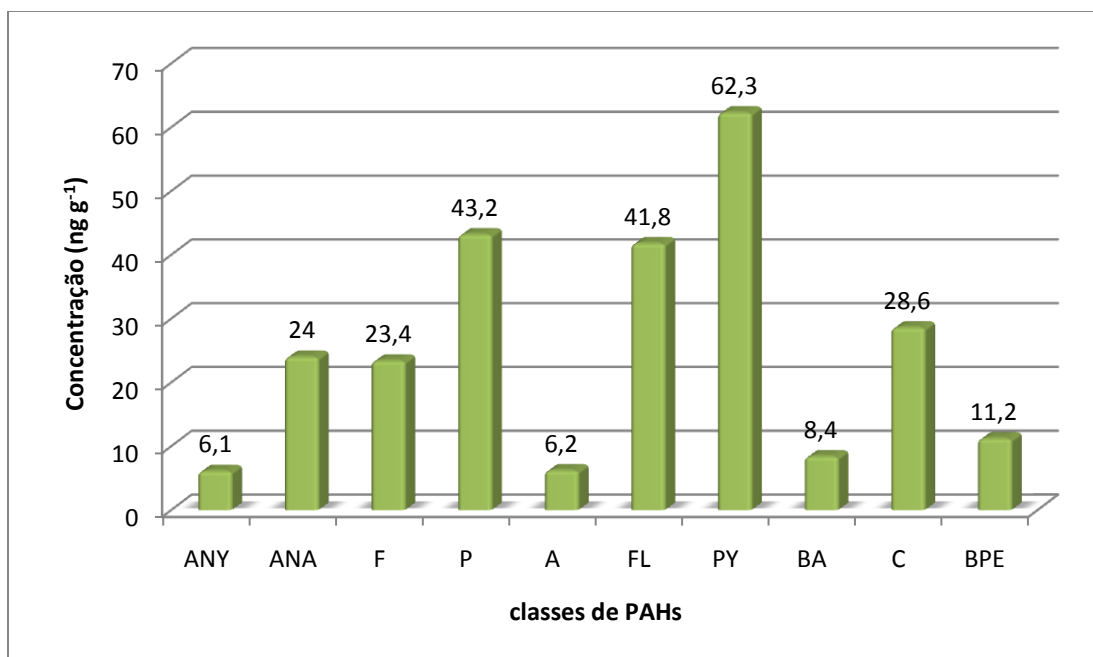


**Figura 3.20 – Concentrações de DDE, DDD e DDT nas diferentes amostras de pellets da praia da Cresmina, 2009.**

A partir da tabela e da figura anteriores consegue-se perceber que os *pellets* envelhecidos são aqueles que estão mais sujeitos à contaminação apresentando maiores concentrações de DDE e DDT que as outras amostras, que reforça a ideia que os *pellets* envelhecidos estão naturalmente mais sujeitos à poluição marinha que os outros. É curioso também o facto da amostra de *pellets* brancos não conter DDT, apresentando no entanto a maior concentração de DDD das quatro amostras.

### 3.2 Praia da Fonte da Telha

No que diz respeito aos PAHs os dados da praia da Fonte da Telha reportam-se a 2009, sendo as classes de poluentes descritas nos gráficos as anteriormente referidas na tabela 3.3. Apresentando os resultados, a figura 3.21 podemos observar as maiores concentrações das classes de PAHs testadas. Para efectuar estas análises de POPs as quantidades de *pellets* utilizadas foram 0,36 g para os *pellets* coloridos, 0,33 g para os *pellets* pretos, 1,04 g para os *pellets* envelhecidos e 1,52 g para os *pellets* brancos.



**Figura 3.21 - Concentrações de PAHs na amostra de pellets coloridos da Praia da Fonte de Telha, 2009**

De acordo com a figura anterior percebemos que a maior concentração diz respeito ao Pireno com cerca de 25% (62,3 ng g<sup>-1</sup>) do total da amostra, seguido do Fenantreno com 17% (43,2 ng g<sup>-1</sup>) e do Fluoranteno com 16% (41,8 ng g<sup>-1</sup>).

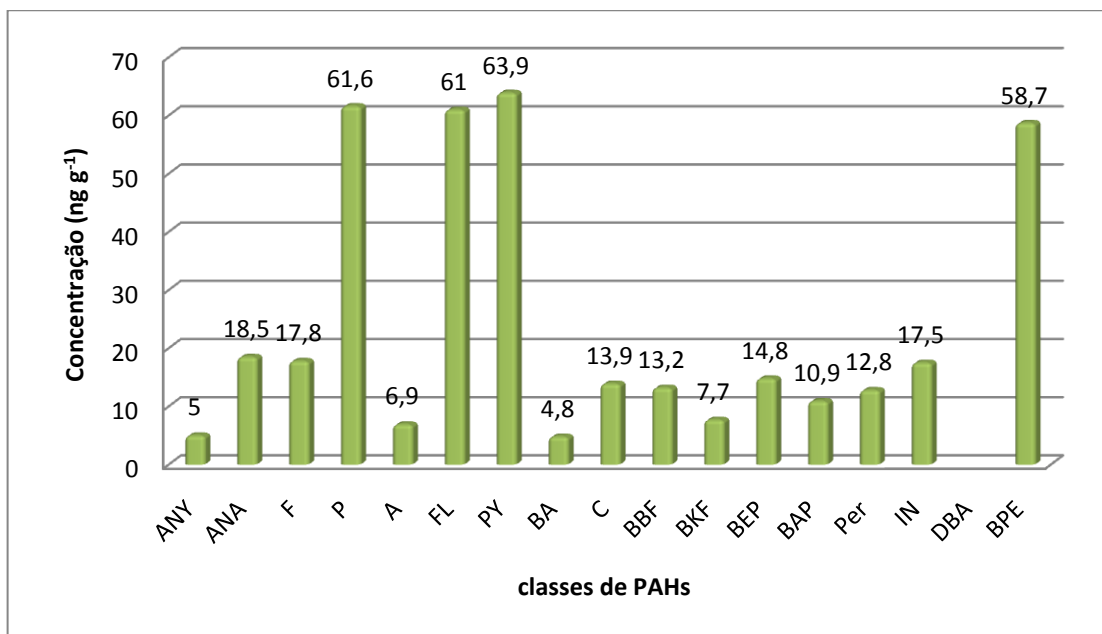


Figura 3.22 - Concentrações de PAHs na amostra de *pellets* pretos da Praia da Fonte de Telha, 2009

A figura 3.22 ilustra as concentrações de PAHs nas amostras de *pellets* pretos e onde podemos ver quatro poluentes com concentrações mais elevadas, o Pireno, o Fenantreno, o Fluoranteno e o Benzo[ghi]perileno com respectivamente 16% (63,9 ng g<sup>-1</sup>), 16% (61,6 ng g<sup>-1</sup>), 16% 61 (ng g<sup>-1</sup>) e 15% (58,7 ng g<sup>-1</sup>) do total da amostra.

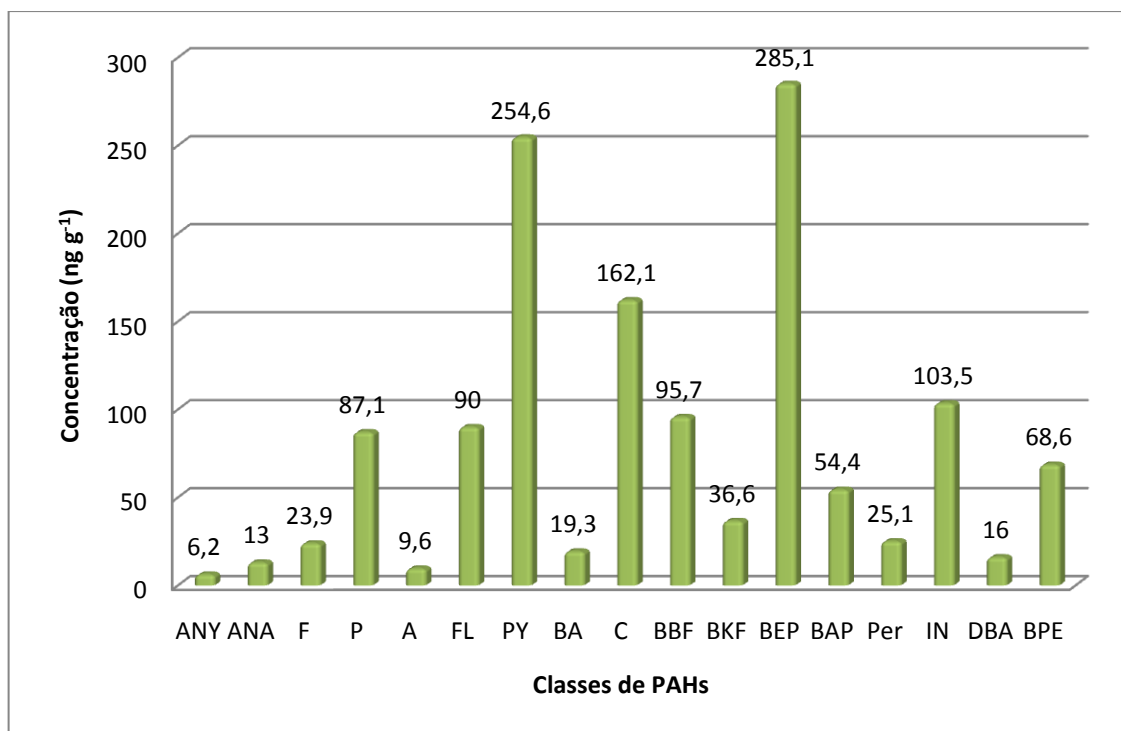
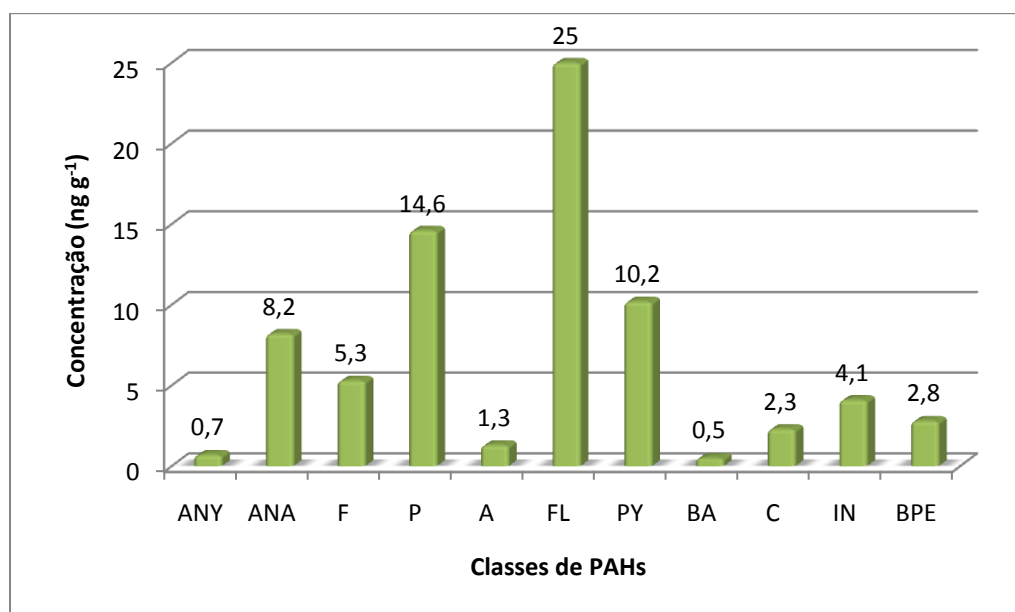


Figura 3.23 - Concentrações de PAHs na amostra de *pellets* envelhecidos da Praia da Fonte de Telha, 2009

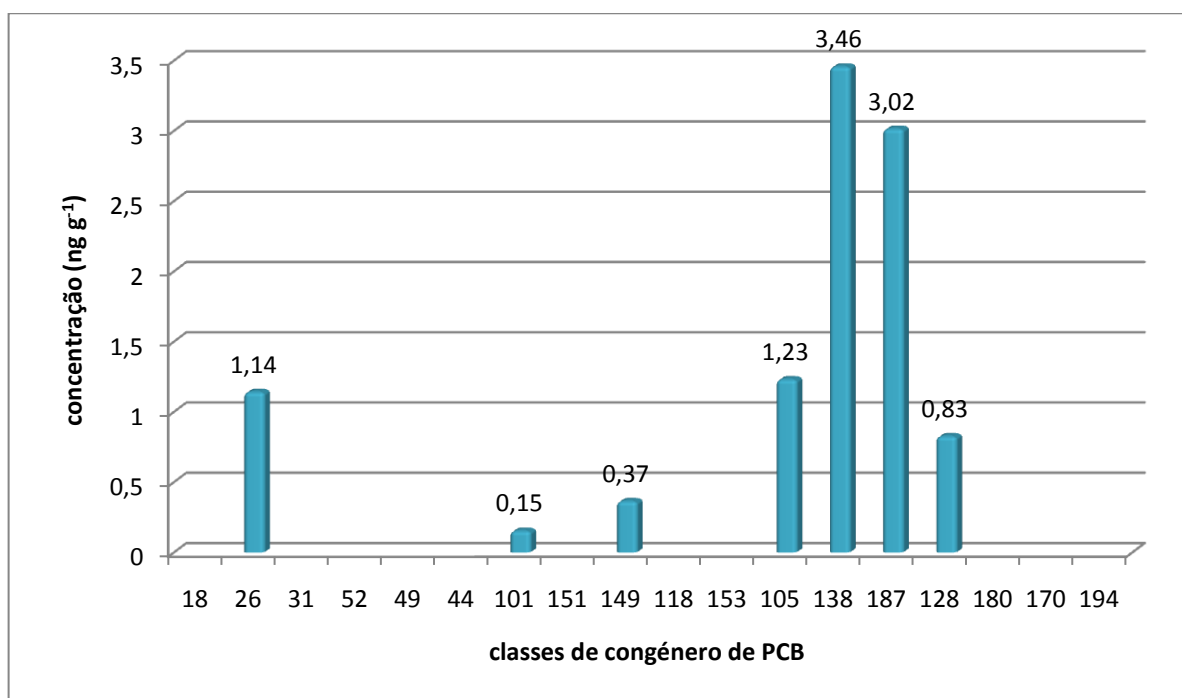
A figura 3.23 mostra as concentrações de PAHs na amostra de *pellets* envelhecidos e que como tem vindo a ser recorrente neste estudo, apresenta uma maior concentração de poluentes, abrangendo mais classes. É interessante verificar também que as concentrações são bastante mais elevadas que nas outras amostras de *pellets*. As classes onde a concentração é maior são Benzo[e]pireno com 21% do total da amostra que corresponde a 285,1 ng g<sup>-1</sup>. As classes mais significativas a seguir são Pireno com 19% (254,6 ng g<sup>-1</sup>), o Criseno com 12% (162,1 ng g<sup>-1</sup>) e o Indeno[1,2,3-cd]pireno com 8% (103,5 ng g<sup>-1</sup>).



**Figura 3.24 - Concentrações de PAHs na amostra de pellets brancos da Praia da Fonte de Telha, 2009**

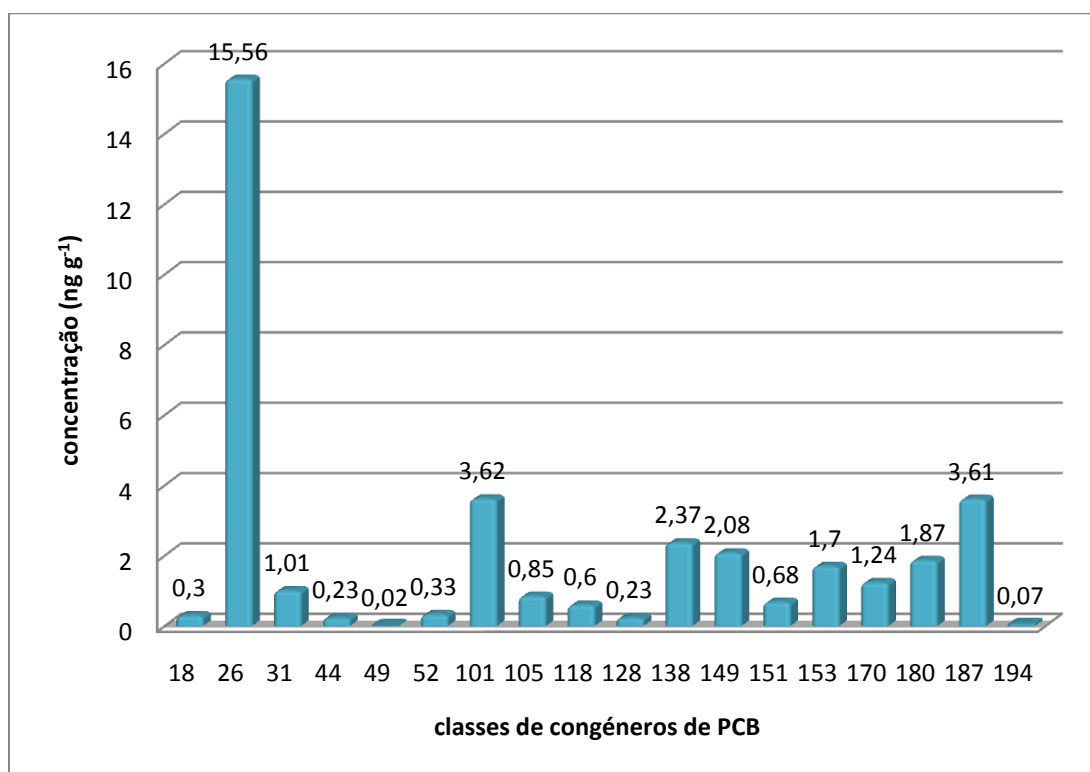
O gráfico da figura 3.24 mostra que as concentrações de PAHs da amostra aos *pellets* brancos resultaram na concentração mais elevada do Fluoranteno com 33% (25 ng g<sup>-1</sup>) do total da amostra seguidas do Fenantreno com 19% (14,6 ng g<sup>-1</sup>) e do Pireno com 14% (10,2 ng g<sup>-1</sup>).

No que diz respeito aos PCB, apenas foi possível determinar as concentrações para dois tipos de *pellets* (envelhecidos e pretos), uma vez que o processo de extracção para os outros *pellets* provocou uma situação anómala, tendo a mistura formado uma pasta sólida que não podia ser injectada espectrómetro de massa, procedendo assim à cromatografia gasosa (GC-MS). Os resultados apresentados referem-se apenas aos *pellets* que não formaram esta pasta.



**Figura 3.25 – Concentração de congéneros de PCB na amostra de pellets envelhecidos da praia da Cresmina, 2009.**

O gráfico da figura 3.25 mostra as concentrações dos congéneros de PCB para os *pellets* envelhecidos, onde se pode ver que as classes com concentrações mais elevadas são os congéneros número 138 com 34% do total da amostra (3,46 ng g<sup>-1</sup>), 187 com 29% (3,02 ng g<sup>-1</sup>), 105 com 12% (1,23 ng g<sup>-1</sup>) e o número 26 com 11% (1,14 ng g<sup>-1</sup>). Todos os outros congéneros que aparecem representados na figura 3.25 com 0 ng g<sup>-1</sup> apresentam na realidade valores de concentração inferiores ao limite de detecção do aparelho (0,01 ng g<sup>-1</sup>). No entanto, a opção de apresentar o gráfico desta forma torna mais fácil a interpretação.



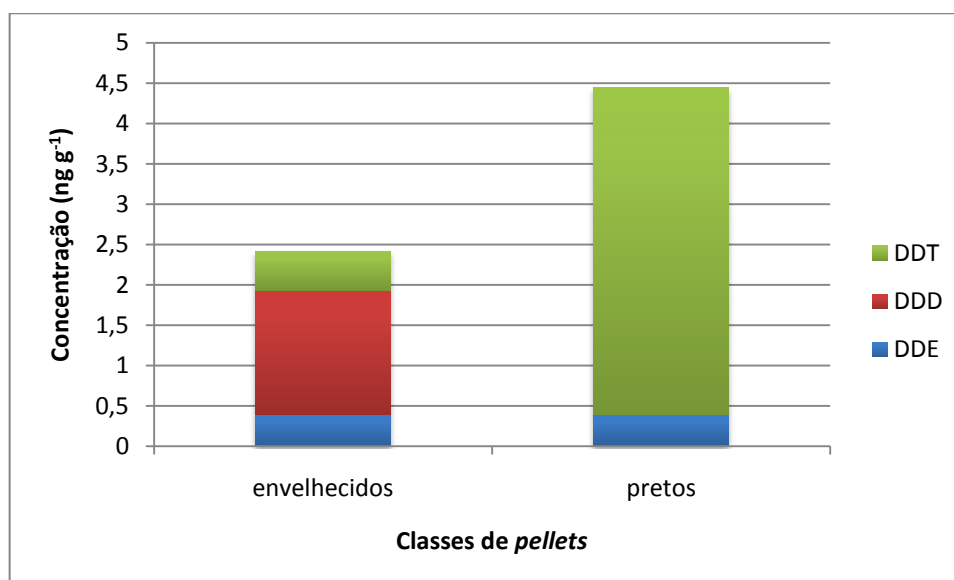
**Figura 3.26 - Concentração de congêneros de PCB na amostra de *pellets* pretos da praia da Cresmina, 2009**

A figura 3.26 mostra as concentrações dos congêneros de PCBs para *pellets* pretos sendo as classes com concentrações maiores os congêneros números 26, 101 e 187, com respectivamente 43% (15,56 ng g<sup>-1</sup>), 10% (3,62 ng g<sup>-1</sup>) e 10% (3,61 ng g<sup>-1</sup>) do total da amostra.

Tal como os *pellets* anteriores, também os *pellets* da Fonte de Telha foram testados para substâncias como DDD (Dicloro-Difenil-Dicloroetano), DDE (1,1-Dicloro-2,2-Bis(P-Clorofenil) Etileno) e DDT (Dicloro-Difenil-Tricloroetano). A tabela 3.6 representa as concentrações de DDE, DDD e DDT presentes na figura 3.27.

**Tabela 3.6 - Concentrações de derivados de PCB da praia da Fonte da Telha**

<i>Pellets</i>	DDE (ng g <sup>-1</sup> )	DDD (ng g <sup>-1</sup> )	DDT (ng g <sup>-1</sup> )
envelhecidos	0,39	1,54	0,49
pretos	0,39	<0,01	4,05



**Figura 3.27 - Concentrações de DDE, DDD e DDT nas diferentes amostras de pellets da praia da Fonte da Telha, 2009**

Os resultados obtidos na análise de DDT e derivados mostram que os *pellets* pretos apresentam uma maior concentração de DDT que os *pellets* envelhecidos, embora estes tenham uma maior concentração de DDDs.

### 3.3 Comparação das praias

Nesta secção é feita a comparação das concentrações de POPs adsorvidas pelos *pellets* para as duas áreas de estudo. Assim é possível visualmente comparar os dados obtidos.

A figura 3.28 ilustra a distribuição das concentrações de POPs pelas classes de *pellets* para a praia da Fonte da Telha, sendo que os dados usados neste gráfico se encontram na tabela 8.8 em anexo.

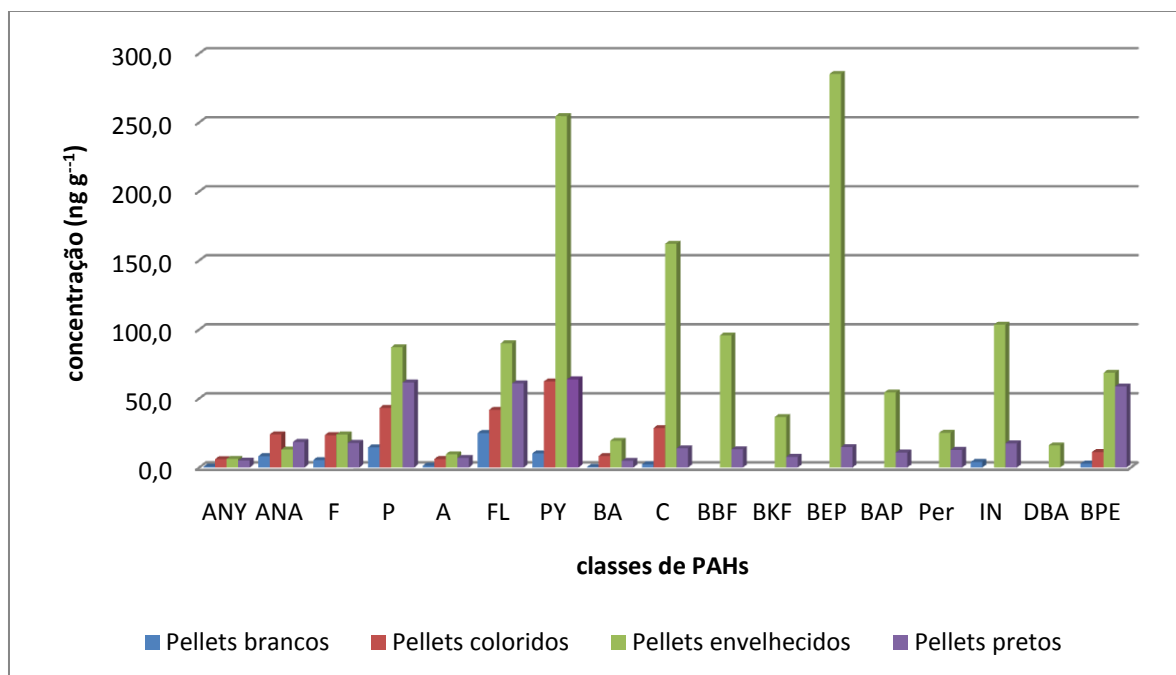


Figura 3.28 - Concentrações de PAHs nas classes de pellets, na praia da Fonte da Telha, 2009.

A figura 3.29 mostra a mesma situação para a praia da Cresmina. Através destas duas figuras é possível ter a percepção das classes de poluentes que têm maiores concentrações para as mesmas classes de *pellets*. As concentrações de PAHs mais elevados para os *pellets* recolhidos na praia da Cresmina encontram-se descritas na tabela 8.9



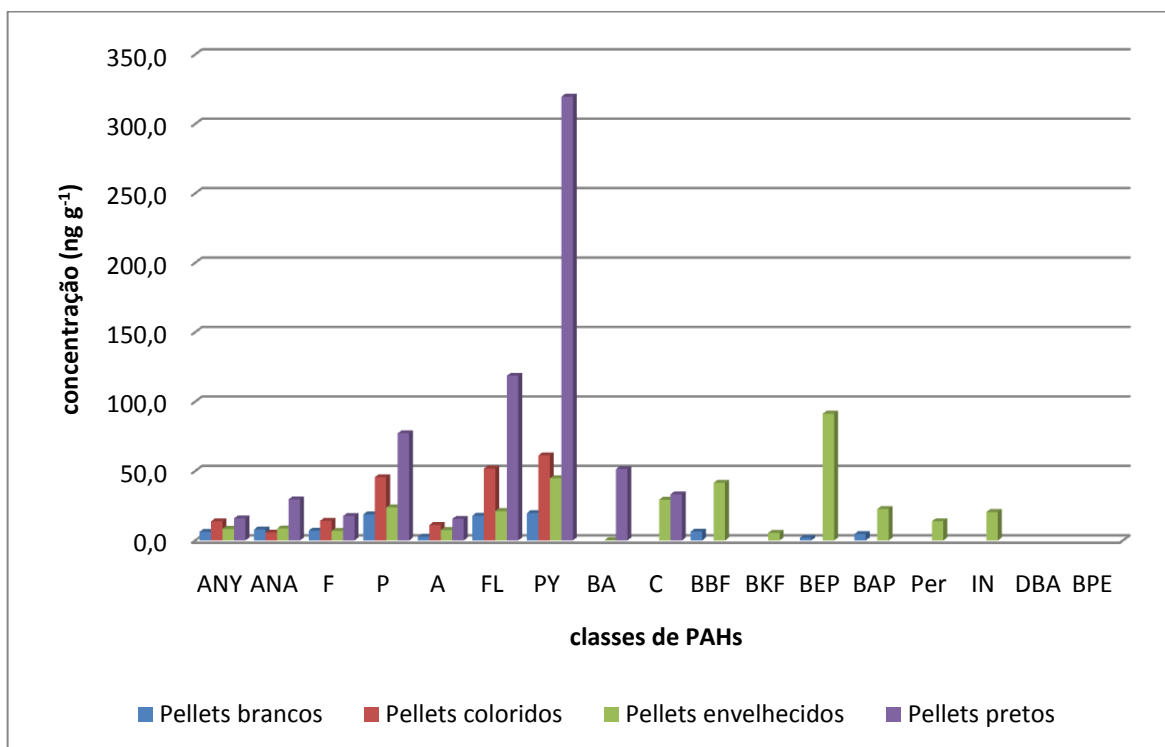


Figura 3.29 - Concentrações de PAHs nas classes de pellets, na praia da Cresmina, 2009.

De forma análoga as figuras 3.30 e 3.31 referem-se às concentrações de PCBs encontradas nas diferentes classes de *pellets*, na praia da Fonte da Telha e na praia da Cresmina, respectivamente. As tabelas 8.10 e 8.11 em anexo correspondem aos dados usados no gráfico das figuras seguintes.

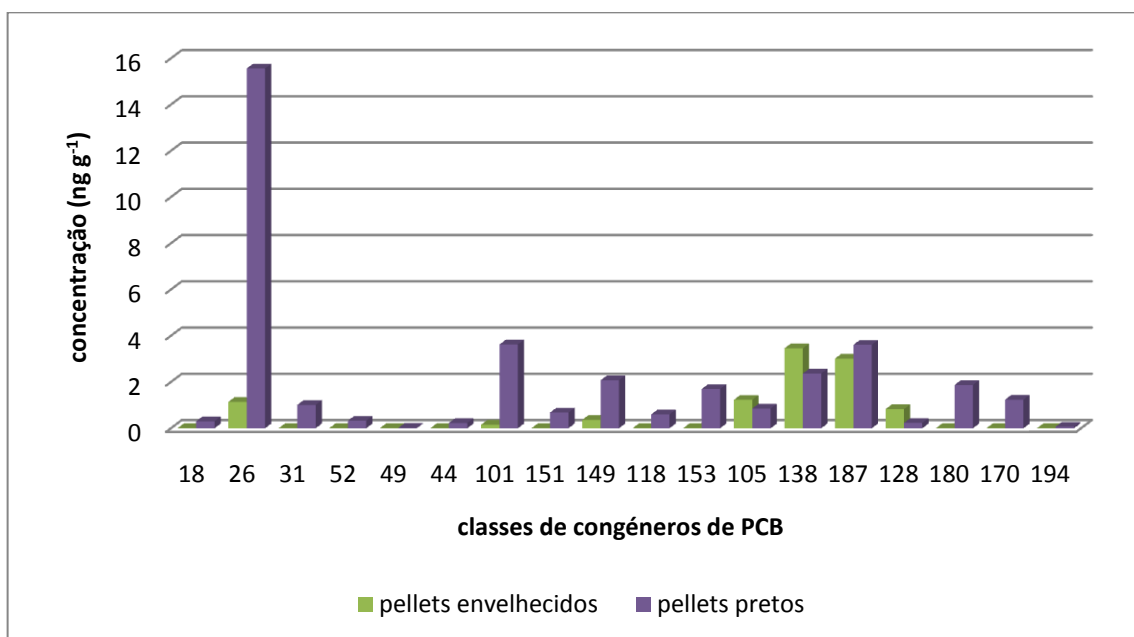
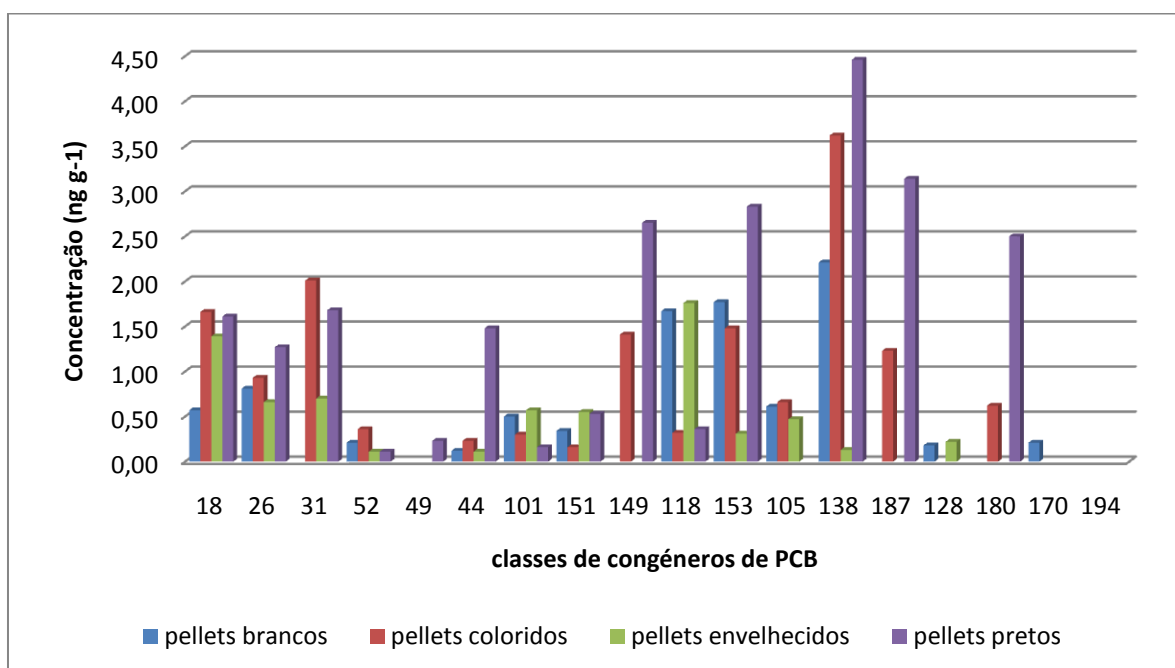


Figura 3.30 - Concentrações de PCBs nas classes de pellets, na praia da Fonte da Telha, 2009.



**Figura 3.31 - Concentrações de PCBs nas classes de pellets, na praia da Cresmina, 2009.**

## 4 Discussão

Com base nos estudos consultados seria de supor que os *pellets* envelhecidos tivessem maiores concentrações de POPs o que se verificou apenas para os PAHs na praia da Fonte da Telha. No entanto, os *pellets* pretos apresentam na maioria das vezes concentrações muito superiores às aquelas encontradas nos *pellets* envelhecidos. O facto que os *pellets* envelhecidos se encontram em maior estado de degradação aumenta a capacidade de adsorção destes (Endo, 2005), mas nos resultados preliminares esta relação não pode ser estabelecida. Os *pellets* pretos, quando feitos de poliestireno, têm altas taxas de adsorção (Cavani & Trifirò, 1995), embora existam também *pellets* pretos com outra composição química. Ambos os autores mencionados contribuem para esclarecer os resultados inesperados encontrados na identificação dos plásticos e POPs adsorvidos.

As amostras mais pequenas identificadas variaram entre 1 e 5 µm em diâmetro sendo menores que os valores registados na literatura (Thompson, 2004). Comparando os resultados obtidos com a plataforma IPW, observamos que as concentrações de PCBs se encontram abaixo do valor registado para Portugal (27 ng g<sup>-1</sup>) enquanto as concentrações de DDT e PAHs obtidas neste estudo são superiores aos valores do IPW, <0.2 ng g<sup>-1</sup> e 2 ng g<sup>-1</sup>, respectivamente. É de importância referir que estes dados relativos a Portugal têm por base amostras recolhidas na Praia da Costa Nova, perto de Aveiro, mas não se tem conhecimento do número de amostras utilizadas nem a concentração por poluente. No caso dos PCBs é feita uma média de vários congéneros identificados, tendo sido feitas análises para classes diferentes das deste estudo.

A plataforma IPW estuda ainda os efeitos dos POPs em moluscos na mesma área de estudo onde os *pellets* são recolhidos, e os resultados sugerem que os moluscos têm também elevadas concentrações de PCBs, HCHs, DDT e PAHs (Ogata, et al., 2009). Vários estudos ao nível mundial sugerem que crustáceos e moluscos são afectados pela contaminação de POPs (Watson, Anderson, Gallaway, & Depledge, 2004) (Chu, Soudant, & Hale, 2003) (Bodin, et al., 2007).

Estudos publicados nos anos 1970 documentam a presença de esfera de poliestireno em várias espécies de peixes. Destes detritos 21% foram encontrados na espécie *Platichthys flesus* no Canal de Bristol em 1973 e 25% na espécie *Liparis liparis*. O poliestireno contaminou 8 de 14 espécies de peixes da costa de New England, EUA (Derraik, 2002).

Os congéneros de PCB são agentes cancerígenos e disruptores endócrinos que afectam os sistemas imunitário, reprodutor, nervoso e endócrino nos animais. Num artigo de revisão, Miller 1985, refere estudos que revelam no Homem baixo peso de recém-nascidos e edema facial entre outros como resultado da exposição de PCBs (Miller, 1985).

Um resultado importante está associado ao facto de as quatro classes de *pellets* se encontrarem contaminadas com POPs. Os PAHs mais comuns são o Pireno, o Fluoranteno e o Fenantreno e os congêneros de PCB mais comuns são 18, 31, 138 e 187. As concentrações mais elevadas de POPs referem-se ao Pireno na Praia da Cresmina (319.6 ng g<sup>-1</sup>) e ao congénere número 26 referente à Praia da Fonte da Telha (15.56 ng g<sup>-1</sup>).

#### **4.1 Praia da Cresmina**

Relativamente à praia da Cresmina, no Guincho, foram feitas amostragens em 2008 e em 2009 e, embora a informação das quantidades de *pellets* usadas não sejam suficientes para que os dados tenham representatividade, estes serviram para melhorar o processo de recolha e análise no ano seguinte. Os resultados apresentados para 2008 revelam concentrações mais elevadas para as classes de PAHs, Pireno e Criseno. Em 2009 os resultados apresentam as classes de PAHs, Pireno, Fluoranteno e Fenantreno com concentrações elevadas em todas as amostras de *pellets*. Os *pellets* envelhecidos revelaram resultados não expectáveis com elevadas concentrações dos poluentes como Benzo[e]pireno e Benzo[β]fluoranteno, além de concentrações altas de Pireno e Criseno.

A *United States Environmental Protection Agency* (US. EPA) apresenta valores limite de NOAEL (no-observable-adverse-effect-level) e LOAEL (lowest-observable-adverse-effect-level), para mamíferos vertebrados terrestres, que correlacionam e extrapolam os dados para seres humanos admitindo que os poluentes anteriormente referidos são a agentes cancerígenos em humanos. Como referido anteriormente, organismos marinhos como crustáceos e moluscos quando sujeitos a grandes concentrações de POPs têm tendência a adsorvem-nos nos tecidos lipídicos. Os efeitos na saúde humana são semelhantes aos destes organismos, embora diferentes consoante o tipo de poluente. No caso de alguns PAHs os efeitos são aparentes em circunstâncias de elevada exposição. No entanto, a maioria das pessoas durante o seu período de vida encontram-se expostas a uma complexa mistura de compostos orgânicos em baixas concentrações. A exposição a longo-termo é bastante importante em termos de saúde pública (Binková & Šrám, 2004).

De acordo com os resultados apresentados, observamos que os *pellets* envelhecidos apresentam concentrações elevadas em mais classes de poluentes, mas com valores muito abaixo das concentrações de PAHs adsorvidos aos *pellets* pretos. Não é possível identificar a razão pela qual os *pellets* pretos têm concentrações mais elevadas, para tal seria necessário alargar a investigação à composição química dos diferentes *pellets*, aos processos de degradação dos plásticos, nomeadamente degradação mecânica, foto-oxidação e degradação térmica, assim como às mudanças que ocorrem na estrutura

química quando estes adsorvem PAHs. O facto dos *pellets* envelhecidos estarem num processo de degradação mais avançado do que as outras classes de *pellets*, leva a que as substâncias adsorvidas sejam também distintas das que normalmente se encontram nos *pellets* “mais novos”. Uma vez que não existem estudos de referência para estimar as concentrações de PAHs nos *pellets* não é possível fazer qualquer tipo de comparação com a bibliografia, por se tratar de uma área recente e específica. Em termos de legislação nacional os PAHs têm um valor máximo admissível para a água de consumo humano de  $0,2 \mu\text{g L}^{-1}$ . Este valor é bastante rigoroso devido ao tipo de uso destinado à água. Segundo o DL 236/98 para outros usos como banhar ou águas piscícolas as análises efectuadas são visuais ou gustativas.

Relativamente às análises de PCBs é possível observar novamente que os *pellets* pretos têm maiores concentrações adsorvidas que qualquer outra classe de *pellets*. O congénere de PCB 138 (2,2',3,4,4',5'-Hexaclorobifenil) encontra-se presente em três das quatro classes analisadas. Tendo como referência estudos de toxicidade efectuados pela US. EPA, onde as classes de congéneros não são discriminadas os PCBs são identificados como agentes cancerígenos e actuam como disruptores endócrinos interferindo nos sistemas imunitário, reprodutor, nervoso e endócrino, como anteriormente referido. Tendo como referência o estudo de Endo, 2005, em que foi feito um tipo de amostragem semelhante, recorrendo a mais locais de amostragem, as concentrações de PCBs variavam entre 6 e  $1260 \text{ ng g}^{-1}$  (Endo, 2005).

O estudo de Mato relativo ao Japão relata concentrações de PCBs a variar entre 3,97 e  $117 \text{ ng g}^{-1}$  (Mato, 2001). Em Portugal as zonas litorais não se encontram tão poluídas como no Japão, e os valores de PCBs variam entre 0,07 e  $25 \text{ ng g}^{-1}$  encontrando-se no intervalo dos valores estimados pelo IPW. Embora este resultado seja inferior aos valores da IPW, ainda assim deveriam ser encarados como um problema sério. De acordo com o DL 236/98 os valores admissíveis para pesticidas variam consoante o uso da água e os seus limites variam entre 1,0 e  $5,0 \mu\text{g L}^{-1}$ , para água de consumo humano. Uma vez que não existem valores de referência para PCBs, optou-se por comparar os valores obtidos com os compostos fenólicos visto que os PCB são compostos bifenis policlorados, apesar de estar comparação não poder ser feita directamente. Em águas para usos balneares os compostos fenólicos podem variar entre 0,005 e  $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ . Os resultados obtidos encontram-se abaixo do intervalo de concentrações para estes usos, o que não pressupõe um risco para a saúde humana. No entanto, deve-se ter em conta organismos marinhos mais sensíveis que possam ser afectados por pelas concentrações encontradas neste estudo. No que concerne os DDT, DDEs e DDDs, os *pellets* envelhecidos são os que têm concentrações maiores destes poluentes. O DDT e os seus derivados são poluentes orgânicos persistentes no

ambiente, ficando activos durante várias décadas, originando problemas a nível de sistema reprodutor, endócrino e nervoso. Apesar de se encontrarem proibidos em vários países ainda é possível encontrar este poluente devido à sua bioacumulação. No que diz respeito ao DDT, os valores encontrados encontram-se muito abaixo dos limites legais (máximo  $1,3 \text{ mg L}^{-1}$ ) uma vez que os resultados obtidos são da ordem dos nanogramas por grama ( $1 \text{ ng} = 10^{-6} \text{ mg}$ ). Usando como referência o estudo de Mato, os valores apresentados referem-se a concentrações de DDE e são muito superiores aos obtidos, pois no seu estudo os dados variavam entre 0,16 e  $3,1 \text{ ng g}^{-1}$  (Mato, 2001) enquanto neste trabalho rondam os  $0,3 \text{ ng g}^{-1}$ .

As análises de identificação do tipo de plástico foram importantes para saber que tipos de polímeros estavam presentes no areal. A figura 1.9 mostra as procuras de mercado de matérias-primas de plástico onde se pode verificar que a quantidade de polietileno (HDPE + LDPE) é superior (29%) à quantidade de polipropileno (18%). Durante muitos anos o polietileno foi o plástico mais usado na indústria, sendo introduzido posteriormente o polipropileno por ter uma maior resistência térmica. Esta resistência térmica está associada à estrutura química deste polímero, uma vez que apresenta na sua estrutura alcenos ligados, que têm ligações duplas (e são normalmente denominados hidrocarbonetos insaturados), enquanto o polietileno é constituído por grupos de alcanos, ou seja, ligações simples sendo normalmente denominados por parafinas (hidrocarbonetos alifáticos saturados).

A tabela 3.1 identifica as amostras de plásticos relativas ao ano 2008, onde observamos que os *pellets* analisados possuem estruturas químicas diferentes. O pellet envelhecido é de polietileno enquanto o pellet branco é de polipropileno. Se tivermos em consideração os dados da figura 1.9 e ambos os *pellets* serem de lotes de produção distintos, em anos distintos, então faz sentido obter este tipo de resultados. No entanto nas análises efectuadas apenas foram identificados os tipos de polímeros e não o estado de degradação. Os polímeros sofrem reacções de degradação como hidratação, adsorção de halogéneos, ozonólises, foto-oxidação e reacções de hidrogenação, onde provavelmente o polipropileno (ligação dupla) pode sofrer degradação e passar a polietileno (ligação simples).

Esta observação não tem fundamentos científicos pois não existem estudos de degradação de polipropileno a polietileno, e para confirmar este resultado seria necessário investigar este processo. É importante ter ainda em consideração a escala temporal e as condições necessárias para essas mesmas reacções, visto que em laboratório podemos manipular facilmente a temperatura, luminosidade e introdução de reagentes químicos para que a reacção de passagem de polipropileno a polietileno se dê. No entanto seria necessário

recolher mais amostras assim como mais investigação nesta área para confirmar este tipo de resultados.

O pellet preto analisado distinguia-se dos outros *pellets* analisados, assim como de outros *pellets* pretos recolhidos, uma vez que era mais moldável e esponjoso. É interessante verificar que se trata de um poliestireno como a esferovite e não de polietileno ou polipropileno como seria espectável. A indústria de polímeros recorre cada vez mais a diferentes tipos de materiais consoante o uso pretendido ou os custos associados à produção de materiais sintéticos. Provavelmente estes *pellets* têm usos distintos dos *pellets* anteriormente referidos.

Relativamente à identificação de plásticos em 2009, os resultados vieram confirmar resultados do ano anterior e fornecer mais informação sobre o tipo de plásticos que chega diariamente à costa portuguesa. Assim, e tendo em conta a informação descrita na tabela 3.2 é possível observar que o pellet envelhecido analisado foi identificado como sendo polipropileno, o que vem alimentar a discussão sobre a degradação de polímeros face à matéria-prima usada nos *pellets*. Para se ultrapassar esta dúvida seria necessário identificar a companhia que produz o tipo de *pellets* encontrados, o que na maioria dos casos é virtualmente impossível uma vez que não sabemos a proveniência dos mesmos. Em alguns casos é possível identificar a origem tendo em conta pigmentos coloridos usados nos *pellets* pois as marcas registam as patentes desses pigmentos, figurando esta informação nas bases de dados de identificação de polímeros. No entanto neste caso não foi possível determinar a origem de nenhum dos *pellets*. O pellet analisado que consta desta tabela tinha na sua superfície nafta, que é um derivado do petróleo, e para que os valores de espectroscopia de infra-vermelho não acusassem a contaminação por nafta, a amostra para análise foi retirada do interior do pellet e não da superfície. Relativamente ao tamanho das amostras, um dos autores que estudou o tamanho que os *pellets* poderiam atingir descreve o seguinte: “É apenas possível quantificar fragmentos que diferem em aparência de grãos de sedimento ou plâncton. Alguns fragmentos eram granulares, mas na maioria eram fibras de aproximadamente 20 µm de diâmetro” (Thompson, 2004).

Os resultados obtidos mostram que as fibras têm diâmetros (~1 µm) muito abaixo dos descritos por Thompson *et al.*, comprimentos de 15 µm para os plásticos mais pequenos e outros comprimentos >500 µm para pedaços de polietileno e poliestireno. Este resultado mostra que existem fibras e plásticos de dimensões mais pequenas que as anteriormente registadas na bibliografia e que podem afectar outro tipo de organismos marinhos abaixo dos 20 µm. Os pequenos pedaços de plástico contaminados ao serem ingeridos por organismos marinhos poderão provocar, para além de efeitos tóxicos de curto prazo, a

acumulação destes compostos nos tecidos e a sua magnificação ao longo da cadeia trófica (Crimmins, Brown, Kelso, & Foster, 2002)

No ano de 2009 foram obtidas tantas amostras de polipropileno como de polietileno, embora as formas dos polímeros analisados fossem diferentes. Os resultados mostram a diversidade de polímeros e de formas que estes podem tomar que são encontrados nas praias.

## **4.2 Praia da Fonte da Telha**

No que diz respeito à praia da Fonte da Telha os resultados obtidos mostram que os *pellets* envelhecidos apresentam concentrações elevadas em classes de PAHs como Pireno, Benzo[e]pireno, Criseno e Indeno(1,2,3-cd)pireno. Os valores rondam as mesmas concentrações em todas as amostras com excepção dos *pellets* brancos que apresentam concentrações muito baixas relativamente às outras classes de *pellets*. Tanto os *pellets* pretos como os envelhecidos apresentam concentrações em classes de PAHs que não se encontram adsorvidos nos outros *pellets*. Uma vez que este resultado surge com bastante frequência supõe-se que estes tipos de *pellets* são bastante semelhantes na adsorção de POPs, sendo a razão para tal efeito desconhecida. É possível ainda observar nos dados que todas as amostras apresentam como classes mais comuns de PAHs, pireno, fluoranteno e fenantreno.

As concentrações obtidas para PCBs na praia da Fonte de Telha pelas razões anteriormente descritas referem-se apenas a duas classes de *pellets*. De forma geral os *pellets* pretos apresentam sempre concentrações maiores de adsorção, sendo o congénere número 26 (2,3',5-Triclorobifenil) o que apresenta o valor mais elevado, com 15,56 ng g<sup>-1</sup>.

Relativamente aos DDT e poluentes associados, é possível observar pelos dados que as concentrações de DDE são iguais para ambos os *pellets* mas os valores de DDD e DDT variam. Os *pellets* envelhecidos apresentam uma concentração muito superior de DDD, com 1,54 ng g<sup>-1</sup> comparado com os pretos que têm uma concentração inferior a 0,01 ng g<sup>-1</sup>. Relativamente aos DDT os *pellets* pretos apresentam um valor de 4,05 ng g<sup>-1</sup> enquanto os outros têm um valor de 0,49 ng g<sup>-1</sup>.

Estes dados são difíceis de interpretar uma vez que apenas dispomos de duas classes de *pellets*. O facto dos *pellets* pretos apresentarem alguns valores elevados é inesperado e deve-se possivelmente à sua composição química, que poderá ter maior afinidade para determinados poluentes orgânicos, especialmente os *pellets* de poliestireno ou de espuma de poliuretano.



Resumindo, os *pellets* que apresentam valores mais preocupantes de POPs adsorvidos são os pretos e não os envelhecidos como seria de supor, possivelmente devido às estruturas químicas e condições de exposição a POPs. No entanto para se poder confirmar este resultado seria necessária uma investigação mais detalhada dos vários processos de degradação de plásticos sujeitos a poluentes orgânicos.

Neste estudo foram encontrados valores de PAHs, PCBs, DDT e derivados adsorvidos a pellets que mesmo em concentrações baixas podem constituir problemas de saúde pública. O estudo do IPW refere dados de adsorção de PAHs ao plástico, no entanto, não é possível estabelecer uma relação entre estas concentrações e as registadas em estudos sobre acumulação destes compostos em organismos marinhos, especialmente crustáceos e moluscos.. Será necessário fazer um estudo alargado das concentrações admissíveis de PAHs adsorvidos ao plástico a fim de determinar a partir de que concentrações de que poluente específico ocorre risco.

Os poluentes que apresentam concentrações mais elevadas são Pireno, Fenantreno, Criseno e Fluoranteno nos PAHs enquanto nos PCBs os congéneros com maiores concentrações são os números 18, 31, 138 e 187.

### **4.3 EPER**

Os dados do EPER surgem como uma referência, enquadrando as actividades industriais para 2004, com base nos valores de emissão global de vários poluentes. Entre 2004 e 2010, existe um vazio de informação, mas é possível supor que muitas empresas tenham melhorado os seus desempenhos ambientais enquanto outras continuem com práticas semelhantes às de 2004. Através desta plataforma não se têm acesso ao número actual de fontes de emissão, o que vem novamente dificultar a precisão da informação obtida. O EPER tem como finalidade identificar as fontes fixas de poluição podendo actuar na mitigação de efeitos ambientais. Esta base de dados poderia servir como indicador ambiental das empresas desde que regularmente actualizada, assim serve mais como uma fonte de informação que propriamente uma plataforma que sirva de *guideline* a possíveis projectos de investigação com temas relacionados ou dependentes das emissões.

## 5 Conclusões

Face aos objectivos propostos para a realização deste trabalho, demonstrou-se que os pellets de plástico muito à semelhança dos tecidos lipídicos de organismos aquáticos têm a capacidade de adsorverem poluentes orgânicos persistentes que têm implicações graves nos organismos e ecossistemas. Os plásticos recolhidos nas praias estudadas representam um sério impacte para aves e organismos marinhos devido não só devido ao tamanho que podem tomar como às quantidades de POPs adsorvidos. Os organismos confundem os pellets e outros plásticos com partículas de comida, ingerindo-os. Os POPs entram assim nas cadeias tróficas, podendo provocar efeitos tóxicos nos organismos. Podem ainda sofrer acumulação nos tecidos e biomagnificação ao longo da cadeia trófica. (Crimmins, Brown, Kelso, & Foster, 2002). Apesar da gravidade do problema, actualmente desconhece-se qual o efeito da introdução de POPs nas cadeias tróficas dos oceanos.

Após pesquisa bibliográfica seria de esperar que os *pellets* que apresentariam maiores concentrações de POPs fossem os *pellets* envelhecidos, principalmente devido ao seu estado de degradação. No entanto, os *pellets* pretos indicaram maiores concentrações na maioria das amostras.

As classes de poluentes para as amostras de plástico envelhecido são um pouco diferentes, provavelmente devido ao estado de degradação do plástico ou à alteração de moléculas que envelheceram juntamente com o polímero.

Dos POPs analisados os que representam maiores problemas são os PCBs e os DDT. Apesar dos valores obtidos serem relativamente baixos, quando comparados com os valores admissíveis legalmente, quando estes existem, o facto de se encontrarem no ambiente comprova a sua persistência podendo em diferentes condições de temperatura ou pressão tornarem-se biodisponíveis.

Os *pellets* que apresentam valores mais preocupantes de POPs adsorvidos são os pretos, essencialmente devido à sua estrutura química, pois alguns destes *pellets* não eram de polietileno nem polipropileno, mas poliestireno. Os poliestirenos conseguem adsorver uma maior quantidade de substâncias devido à sua estrutura.

Os poluentes que apresentam concentrações mais elevadas são Pireno, Fenantreno, Criseno e Fluoranteno nos PAHs enquanto nos PCBs os congéneros com maiores concentrações são os números 18, 31, 138 e 187.

Os resultados obtidos reflectem a evolução industrial dos polímeros, em que o polietileno tem vindo a ser gradualmente substituído pelo polipropileno devido à maior resistência térmica deste. A maioria das amostras analisadas por espectroscopia de infra-vermelho eram amostras de polipropileno, sendo a segunda classe mais numerosa o polietileno.

Relativamente aos tamanhos recolhidos, estes encontravam-se abaixo do diâmetro (1-15  $\mu\text{m}$ ) reportado na bibliografia por Thompson, 2004, ( $\sim 20 \mu\text{m}$ ), o que indica que os plásticos recolhidos podem afectar organismos marinhos abaixo dos 20  $\mu\text{m}$ , como o nanoplâncton (Ver tabela 1.1), podendo causar problemas de acumulação de POPs ao longo da cadeia trófica, e a perturbação de todo o ecossistema com consequências que são ainda desconhecidas.

## 6 Perspectivas de trabalho futuro

Serve este capítulo para salientar aspectos importantes na continuidade de projectos com objectivos semelhantes, a fim de se dispor de uma série temporal de dados robusta que permita criar iniciativas de sensibilização e de recolha de plásticos nas praias, tendo em vista a perspectiva académica e de educação ambiental.

Este trabalho é um trabalho preliminar e serve de pré-identificação das condições existentes. Este contributo é importante, mas necessita de continuar a ser desenvolvido na forma de um projecto que tenha horizontes científicos e sociais mais alargados. No caso de um projecto que desse seguimento a este, seria importante alargar as recolhas a mais praias do litoral português, incluindo ainda as ilhas da Madeira e dos Açores, para que desta forma se tenha em conta a dispersão de plásticos e de poluentes no mar, recorrendo a modelos de dispersão de poluentes no oceano, por exemplo. Com mais locais de estudo é possível de ter mais informação acerca das praias que se encontram mais sujeitas a poluição por POPs, a fim de ser possível o desenvolvimento de projectos de gestão costeira nessas áreas que envolva a comunidade local e todos os intervenientes.

Ainda dentro do âmbito de um estudo científico seria importante investigar de que forma os microplásticos afectam as comunidades aquáticas, recolhendo amostras de água e organismos (invertebrados). Nos organismos seria importante fazer uma análise dos conteúdos estomacais para determinar se as partículas de plástico atingem dimensões ainda mais reduzidas das que recolhemos nos filtros neste estudo e para confirmar a ingestão de partículas por estes organismos. Percebendo quais as praias mais poluídas é possível criar projectos de educação ambiental paralelos para alertar os utilizadores sazonais e permanentes das praias.

Em Portugal o conhecimento acerca dos efeitos dos microplásticos é escasso, e este tipo de projecto serve para colmatar essa falha, a fim de informar e sensibilizar as pessoas, especialmente no litoral, devido ao uso que dão à praia.

É necessário também que haja um envolvimento público que passe pela acção de campanhas que integrem pessoas dispostas a ajudar a preservar as praias pelo valor funcional, ecológico, económico e de lazer que elas nos fornecem, numa base académica e numa base de voluntariado.

O objectivo principal deste novo projecto de investigação seria elaborar mapas de dispersão de poluentes, analisar os tamanhos do plástico nos conteúdos estomacais, continuar o mapeamento de POPs nas praias do Litoral através da continuação de recolha de amostras

e quantificação de poluentes. Este projecto teria tendência a focar-se essencialmente nos POPs adsorvidos pelos organismos marinhos.

Existem várias medidas e acções que podemos tomar para proteger as praias e zonas envolventes, bem como os ecossistemas existentes, reduzindo ao mesmo tempo as pressões naturais e antropogénicas. As acções passariam pela criação de plataformas integradas com as comunidades locais que tenham como objectivos a protecção de ecossistemas, a erosão costeira, a manutenção dos areais e dunas, e que ao mesmo tempo permitam reduzir as cargas poluentes de indústrias, descargas proveniente do saneamento público e de ETAR que muitas vezes chegam à praia.

Outro tipo de acções mais específicas passa por campanhas de sensibilização ambiental, feitas a vários níveis, locais e nacionais, onde sejam ensinados os bons costumes da praia a todos os que dela usufruem por actividades profissionais ou de lazer. As campanhas devem começar pelas escolas, especialmente as que se situam no litoral e onde a percepção da importância de preservação deve também ser maior. Além deste tipo de divulgação de informação devem ser feitas fortes campanhas de limpeza de praia ou criar grupos locais apoiados pelas Câmaras Municipais e Juntas de Freguesia onde o voluntariado e a cidadania activa sejam os pilares para os melhoramentos do litoral.

Já é possível encontrar informação em muitas praias acerca da preservação de espécies, das condições de maré, informações básicas de vigilância e informações dos critérios de bandeira azul ou outros programas específicos de protecção e segurança. São ainda fornecidos em muitas praias cinzeiros de papel para que as pontas de cigarro não fiquem enterradas no areal. Além deste tipo de sensibilização seria ainda importante ter acções mais concretas como campanhas específicas de limpeza de praia, que a serem implementadas deveriam ocorrer pelo menos duas vezes ao ano, com uma forte participação dos utilizadores temporários e permanentes das praias. A participação activa de todos os actores intervenientes é extremamente importante na preservação das dunas, do areal e da própria qualidade da água.

Como foi referido na dissertação, o turismo é uma das principais forças motrizes da ocupação populacional das praias, tendo como consequência a poluição costeira. Seria importante ter dois tipos de estratégias distintas para os utilizadores sazonais nacionais e para os estrangeiros. A nível nacional a informação teria de chegar à totalidade do território nacional, explicando às pessoas que as acções individuais nos afectam a todos. Um exemplo simples de explicar este fenómeno passa por explicar mudanças globais como as

alterações climáticas. Assim, também a consciência e responsabilidade individuais devem ser valores importantes ao utilizarmos um espaço comum e público como é a praia.

A estratégia aos utilizadores não residentes em Portugal deve assegurar além da responsabilidade individual e minimização de impactes, a preservação dos sistemas dunares com base nos ecossistemas característicos do clima mediterrânico e das espécies autóctones que existem no território nacional. Os consulados portugueses no estrangeiro devem assegurar o turismo e juntamente com as campanhas publicitárias reforçar a importância da preservação do ambiente, especialmente dos sistemas dunares e das próprias praias.

Será ainda interessante estabelecer parcerias com outras plataformas de limpeza e recolha de praias, para que a informação seja transmitida aos intervenientes ao mesmo tempo que se melhoram processos de amostragem.

Uma vez que é possível ter acesso à base de dados do EPER seria ainda interessante que a informação fosse actualizada ao longo do tempo, de modo a evitar lacunas temporais e poder servir como ferramenta de referência para os diversos poluentes encontrados no ambiente, e deste modo ser possível apurar responsabilidades por parte de fiscais a indústrias que não cumpram a legislação comunitária. Caso não seja possível usar esta base de dados, então será necessário fazer um levantamento nacional de dados de indústrias recorrendo a fiscais ambientais para que os objectivos das directivas comunitárias e da legislação nacional sejam cumpridos.

Tendo como base o enquadramento legal existente e as pesquisas científicas feitas regularmente por várias entidades nacionais e internacionais seria de esperar que o comportamento de todos os cidadãos fosse de tolerância e respeito pelo meio ambiente, mas tal ainda não se verifica, especialmente porque Portugal não tem uma cidadania activa quando comparada com outros países europeus.

Ainda é necessário aprender muito acerca das funções dos ecossistemas e da saúde destes, uma vez que a saúde humana está intimamente interligada com a saúde dos ecossistemas, e cada vez que afectamos um pequeno factor nesta rede de interacções, por mais insignificante que possa parecer, estamos a contribuir para o desequilíbrio ecológico de uma determinada região.

O relatório Brundtland publicado em 1987 define o conceito de desenvolvimento sustentável que deve ser um dos objectivos principais num projecto sócio-ambiental como “o

desenvolvimento que satisfaz as necessidades presentes, sem comprometer a capacidade das gerações futuras de suprir suas próprias necessidades”, ou numa forma perceptível “Pense globalmente, actue localmente”.

## 7 Referências Bibliográficas

- Aliani, S. G. (2003). Floating debris in the Ligurian Sea, north-western Mediterranean. *Marine Pollution Bulletin* , 46 (9), 1142-1149.
- Allsopp, M. W. (2006). *Plastic Debris in the World's Oceans*. Holanda: Greenpeace.
- APA. (2008). *Agência Portuguesa do Ambiente*. Obtido em 2008, de Ministério do Ambiente, do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional: <http://siddamb.apambiente.pt/>
- Barnes, D., & Milner, P. (2005). Drifting plastic and its consequences for sessile organism dispersal in the Atlantic Ocean. *Marine Biology* , 815-825.
- Binková, B., & Šrám, R. J. (2004). The genotoxic effect of carcinogenic PAHs, their artificial and environmental mixtures (EOM) on human diploid lung fibroblasts. *Mutation Research* 547 , 109-121.
- Bodin, N., Abarnou, A., Fraisse, D., Defour, S., Loizeay, V., Le Guellec, A. M., et al. (2007). PCB, PCDD/F and PBDE levels and profiles in crustaceans from the coastal waters of Brittany and Normandy (France). *Marine Pollution Bulletin*, 54 , 657-688.
- Cavani, F., & Trifirò, F. (1995). Alternative processes for the production of styrene. *Applied Catalys A: General* , 133, 219-239.
- Chang, R. (1994). *Química*. McGraw Hill.
- Chu, F. E., Soudant, P., & Hale, R. C. (2003). Relationship between PCB accumulation and reproductive output on conditioned oysters *Crassostrea virginica* fed a contaminated algal diet. *Aquatic Toxicology*, 65 , 293-307.
- CMC. (2009). *CMC*. Obtido em 2009, de Câmara Municipal de Cascais: [www.cm-cascais.pt](http://www.cm-cascais.pt)
- Crimmins, B. S., Brown, P. D., Kelso, D. P., & Foster, G. D. (2002). Bioaccumulation of PCBs in Aquatic Biota from a Tidal Freshwater Marsh Ecosystem. *Archives of Environmental Contamination and Toxicity*, 42 , 396-404.
- Derraik, J. (2002). The pollution of the marine environment by plastic debris: a review. *Marine Pollution Bulletin* , 44, 842-852.
- Dias, A. (1990). *A evolução actual do litoral Português*. Lisboa: Geonovas.
- El-Shaarawi, A. P. (2001). *Encyclopedia of Environmetrics* (Vol. 1). John Wiley & Sons Ltd.
- Endo, S. T. (2005). Concentration of polychlorinated biphenyls (PCBs) in beached resin pellets: Variability among individual particles and regional differences. *Marine Pollution Bulletin* , 50, 1103-1114.
- EPA. (2009). Obtido em 2009, de <http://www.epa.gov/epawaste/hazard/tsd/pcbs/pubs/congeners.htm>
- EPA. (2008). *Environmental Protection Agency*. Obtido em 2008, de PCB Basic Information: <http://www.epa.gov/epawaste/hazard/tsd/pcbs/pubs/about.htm>
- GEOTA. (2008). *Coastwatch*. Obtido em 2008, de Coastwatch Portugal: <http://www.geota.pt/coastwatch/>



- HELCOM. (2008). *HELCOM*. Obtido em 2008, de Helsinki Commission: <http://www.helcom.fi/>
- Hummel, D. O. (2002). Atlas of Plastics Additives. In Hummel, *Atlas of Plastics Additives*. New York: Springer.
- IMO. (2008). *MARPOL*. Obtido em 2008, de International Maritime Organization: <http://www.imo.org/>
- INE. (2007). *Anuário Estatístico de Portugal 2006*. Lisboa: Instituto Nacional de Estatística.
- IPW. (s.d.). *International Pellet Watch*. Obtido em 2008/2009, de IPW: <http://www.tuat.ac.jp/~gaia/ipw/index.html>
- IRAR. (2009). *Instituto Regulador de Águas e Resíduos*. Obtido em 2009, de <http://www.irar.pt/>
- Martins, M., Ferreira, A. M., & Vale, C. (2005). PCB composition in flood material and sediments from the Guadiana River estuary. *Ciencias Marinas*, 31, 285-291.
- Martins, M., Ferreira, A. M., & Vale, C. (2008). The influence of *Sarcocornia fruticosa* on retention of PAHs in salt marsh sediments (Sado estuary, Portugal). *Elsevier*, 71, 1599-1606.
- Mato, Y. I. (2001). Plastic Resin Pellets as a Transport Medium for Toxic Chemicals in the Marine Environment. *Environmental Science and Technology*, 35, 318-324.
- MCOTA. (2008). *Programa Finisterra*. Obtido em 2008, de Finisterra - Ministério das Cidades, Ordenamento do Território e Ambiente: <http://www.mcota.gov.pt/finisterra/index.html>
- Melo, J. P. (1993). *O que é Ecologia*. Lisboa: Difusão Cultural.
- Miller, R. W. (1985). Congenital PCB Poisoning: A Reevaluation. *Environmental Health Perspectives*, 60, 211-214.
- Moore, C. J. (2001). A Comparison of Plastic and Plankton in the North Pacific Central Gyre. *Marine Pollution Bulletin*, 28, 1297-1300.
- Ogata, Y., Takada, H., Mizukawa, K., Hirai, H., Iwasa, S., Endo, S., et al. (2009). International Pellet Watch: Global monitoring of persistent organic pollutants (POPs) in coastal waters. *Marine Pollution Bulletin*, 58, 1437-1446.
- OSPAR. (2008). *OSPAR*. Obtido em 2008, de OSPAR: <http://www.ospar.org/>
- PlasticsEurope. (2007). *The Compelling Factors About Plastics 2007*. Bélgica: PlasticsEurope.
- POOCSS - Plural, H. e. (2003). *Plano de Ordenamento da Orla Costeira Sintra - Sado*. ICNB.
- Ribic, C. G. (1996). Power Analysis for Beach Survey of Marine Debris. *Marine Pollution Bulletin*, 32, 554-557.
- Santos, F. F. (2002). *Climate Change in Portugal, Scenarios, Impacts and Adaptation Measures - SIAM Project*. Lisboa: Gradiva.

- Spencer, T. V. (2003). *Coastal Problems: Geomorphology, Ecology and Society at the Coast*. Canadá: Hodder & Stoughton.
- Teuten, E. R. (2007). Potential for Plastics to Transport Hydrophobic Contaminants. *Environmental Science and Technology* , 41, 7759-7764.
- Thompson, R. e. (2004). Lost at Sea: Where is all the plastic? *Science* , 304, 838.
- UNEP. (2008). *Barcelona Convention*. Obtido em 2008, de United Nations Environment Programme: [http://www.unep.ch/regionalseas/regions/med/t\\_barcel.htm](http://www.unep.ch/regionalseas/regions/med/t_barcel.htm)
- US-EPA. (2002). *Assessing and monitoring floatable debris*. US Environmental Protection Agency, Washington DC 20460: Oceans and Coastal Protection Division, Office of Wetlands, Oceans, and Watersheds, Office of Water.
- USEPA. (2008). *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) - information sheet*. United States Environmental Protection Agency.
- Watson, G. M., Anderson, O., Gallaway, T. S., & Depledge, M. H. (2004). Rapid assessment of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) exposure in decapod crustaceans by fluorimetric analysis of urine and haemolymph. *Aquatic Toxicology*, 67 , 127-142.
- Whatman. (2009). <http://www.whatman.com/>. Obtido em 2009, de Whatman.



## 8 Anexos

**Tabela 8.1– Dados do *European Pollutant Emission Register*.**

Empresa	Substância	Água via directa (kg/ano)	Água via indirecta (kg/ano)
Sicasal - Indústria e Comércio de Carnes, S.A.	Fósforo total	-	5180
Bordinas - Sociedade Pecuária, S.A.	Cobre e derivados	-	66,4
Valorsul / Aterro Sanitário - Mato da Cruz (Vila Franca de Xira)	Fenóis	84,4	-
Ogma-Indústria Aeronáutica De Portugal, S.A	Cádmio e derivados	-	106
	Crómio e derivados		197
	Níquel e derivados		268
SCC - Sociedade Central de Cerveja e Bebidas, S.A.	Fósforo Total	-	16500
	Carbono Orgânico Total (COT)		312000
Solvay Portugal - Produtos Químicos, SA	Cloretos	-	253000000
	Crómio e derivados		2800
	Cobre e derivados		1160
	Chumbo e derivados		310
	Níquel e derivados		310
	Azoto total		160000
	Carbono Orgânico Total (COT)		143000
Hovione FarmaCiencia SA	COT	107000	-
	Zinco e derivados	112	
Faramex, Fábrica de artigos de arame, SA	Zinco e derivados	312	
Herbex, Produtos Químicos SA	Fósforo Total	-	16100
Central Industrial de Tratamento de Resíduos Sólidos de Trajouce	Arsénio e derivados	6,7	-
	Azoto total	129000	
	COT	217000	
	Zinco e derivados	312	
AP-AMONÍACO DE PORTUGAL, S.A	Azoto Total	-	471000
FISIPE - Fibras Sintéticas de Portugal, S.A.	Azoto Total	-	135000
	COT		234000
Fabrico de Fosfato Dicálcico	Arsénio e derivados	-	55,1
	Cádmio e derivados		164
	Cloretos		10800000
	Chumbo e derivados		75,7
	COT		59300

Centro Integrado de Valorização e Tratamento de Resíduos Sólidos do Seixal	Azoto Total	138000	-
	COT	81800	
Intergados - Suinaves	Cobre e derivados	-	124
	Zinco e derivados	-	172
Autoeuropa Automóveis, Lda	Cádmio e derivados	12,1	-
	Chumbo e derivados	60,6	
	Mercúrio e derivados	1,21	
	Níquel e derivados	63	
	Fenóis	170	
	COT	60800	

**Tabela 8.2 - Resultados mais frequentes de detritos recolhidos globalmente (Ocean Conservancy, 2007).**

Item	Número	Percentagem
Cigarros/filtros de cigarros	1 971.551	27,2
Embalagens de comida	693.612	9,6
Tampas de refrigerantes	656.088	9,1
Sacos (plástico)	587.827	8,1
Garrafas de plástico inferiores a 2 litros	494.647	6,8
Copos, pratos, facas, garfos, colheres	376.294	5,2
Garrafas de vidro	349.143	4,8
Pontas de cigarro	325.893	4,5
Palhas (plástico)	324.680	4,5
Latas de refrigerantes	308.292	4,3
Total	7 238.201	84,1

**Tabela 8.3- Resultados mais frequentes de detritos recolhidos globalmente (Ocean Conservancy, 2009).**

<b>Item</b>	<b>Número</b>	<b>Porcentagem</b>
Cigarros/filtros de cigarros	3216991	28,1
Sacos (plástico)	1377141	12,0
Embalagens de comida	942620	8,2
Tampas de refrigerantes	937804	8,2
Garrafas de plástico inferiores a 2 litros	714892	6,2
Sacos (papel)	530607	4,6
Palhas (plástico)	509593	4,5
Copos, pratos, facas, garfos, colheres	441053	3,9
Garrafas de vidro	434990	3,8
Latas de refrigerantes	410412	3,6
Total	11439086	83,2

**Tabela 8.4 - Comparação em número dos detritos recolhidos globalmente nas praias em 2007 e em 2009 (Ocean Conservancy, 2009).**

<b>Item</b>	<b>2007</b>	<b>2009</b>
Cigarros/filtros de cigarros	1971551	3216991
Embalagens de comida	693612	942620
Tampas de refrigerantes	656088	937804
Sacos	587827	1377141
Garrafas de plástico inferiores a 2 litros	494647	714892
Copos, pratos, facas, garfos, colheres	376294	441053
Garrafas de vidro	349143	434990
Palhas	324680	509593
Total	7238201	11439086

**Tabela 8.5 – Nomenclatura das classes de PAHs.**

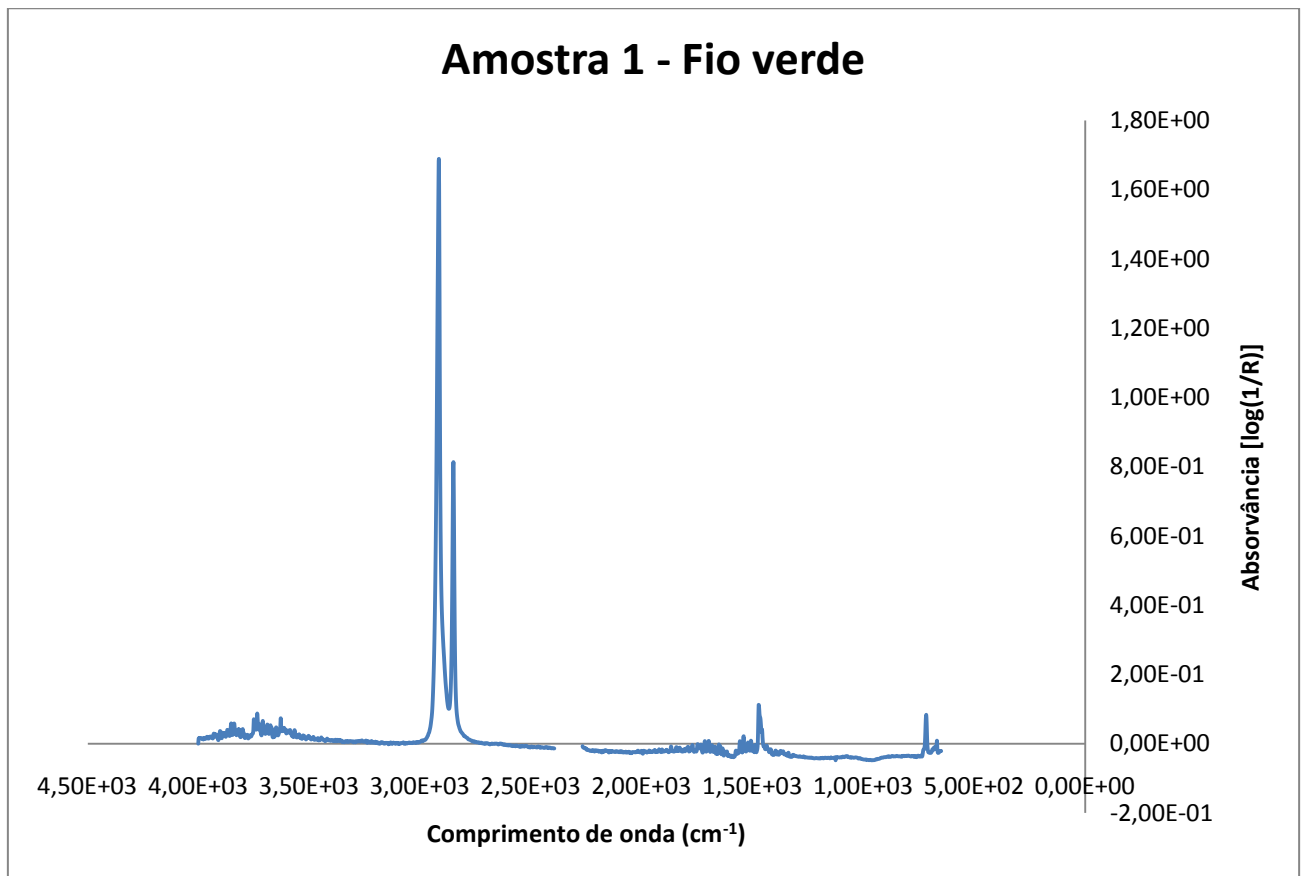
<b>Composto</b>	<b>Abreviatura</b>
Acenaftileno	ANY
Acenafteno	ANA
Fluoreno	F
C1-Fluoreno	C1-F
C2-Fluoreno	C2-F
C3-Fluoreno	C3-F
Fenantreno	P
C1-Fenantreno	C1-P
C2-Fenantreno	C2-P
C3-Fenantreno	C3-P
Pireno	PY
Antraceno	A
Fluoranteno	FL
C1-Fluoranteno	C1-FL
C2-Fluoranteno	C2-FL
C3-Fluoranteno	C3-FL
Benzoantraceno	BA
Criseno	C
C1-Criseno	C1-C
C2-Criseno	C2-C
C3-Criseno	C3-C
C4-Criseno	C4-C
Benzo[ $\beta$ ]fluoranteno	BBF
Benzo[ $\kappa$ ]fluoranteno	BKF
Benzo[e]pireno	BEP
Benzo[ $\alpha$ ]pireno	BAP
Perileno	Per
Indeno(1,2,3-cd)pireno	IN
Dibenzo[a,h]antraceno	DBA
Benzo[ghi]perileno	BPE

**Tabela 8.6 - Sistema de identificação dos congêneros de PCB analisados,  
(adaptado de EPA, 2009).**

<b>Número do congênero</b>	<b>Nomenclatura IUPAC</b>	<b>CASRN (*)</b>
18	2,2',5-Triclorobifenil	37680-65-2
26	2,3',5-Triclorobifenil	38444-81-4
31	2,4',5-Triclorobifenil	16606-02-3
44	2,2',3,5'-Tetraclorobifenil	41464-39-5
49	2,2',4,5'-Tetraclorobifenil	41464-40-8
52	2,2',5,5'-Tetraclorobifenil	35693-99-3
101	2,2',4,5,5'-Pentaclorobifenil	37680-73-2
105	2,3,3',4,4'-Pentaclorobifenil	32598-14-4
118	2,3',4,4',5-Pentaclorobifenil	31508-00-6
128	2,2',3,3',4,4'-Hexaclorobifenil	38380-07-3
138	2,2',3,4,4',5'-Hexaclorobifenil	35065-28-2
149	2,2',3,4',5',6-Hexaclorobifenil	38380-04-0
151	2,2',3,5,5',6-Hexaclorobifenil	52663-63-5
153	2,2',4,4',5,5'-Hexaclorobifenil	35065-27-1
155	2,2',4,4',6,6'-Hexaclorobifenil	33979-03-2
170	2,2',3,3',4,4',5-Heptaclorobifenil	35065-30-6
180	2,2',3,4,4',5,5'-Heptaclorobifenil	35065-29-3
187	2,2',3,4',5,5',6-Heptaclorobifenil	52663-68-0
194	2,2',3,3',4,4',5,5'-Octaclorobifenil	35694-08-7

\*CASRN – American Chemistry Society Registration Number





**Figura 8.1 - Amostra por espectroscopia de IV fio verde, 2008.**

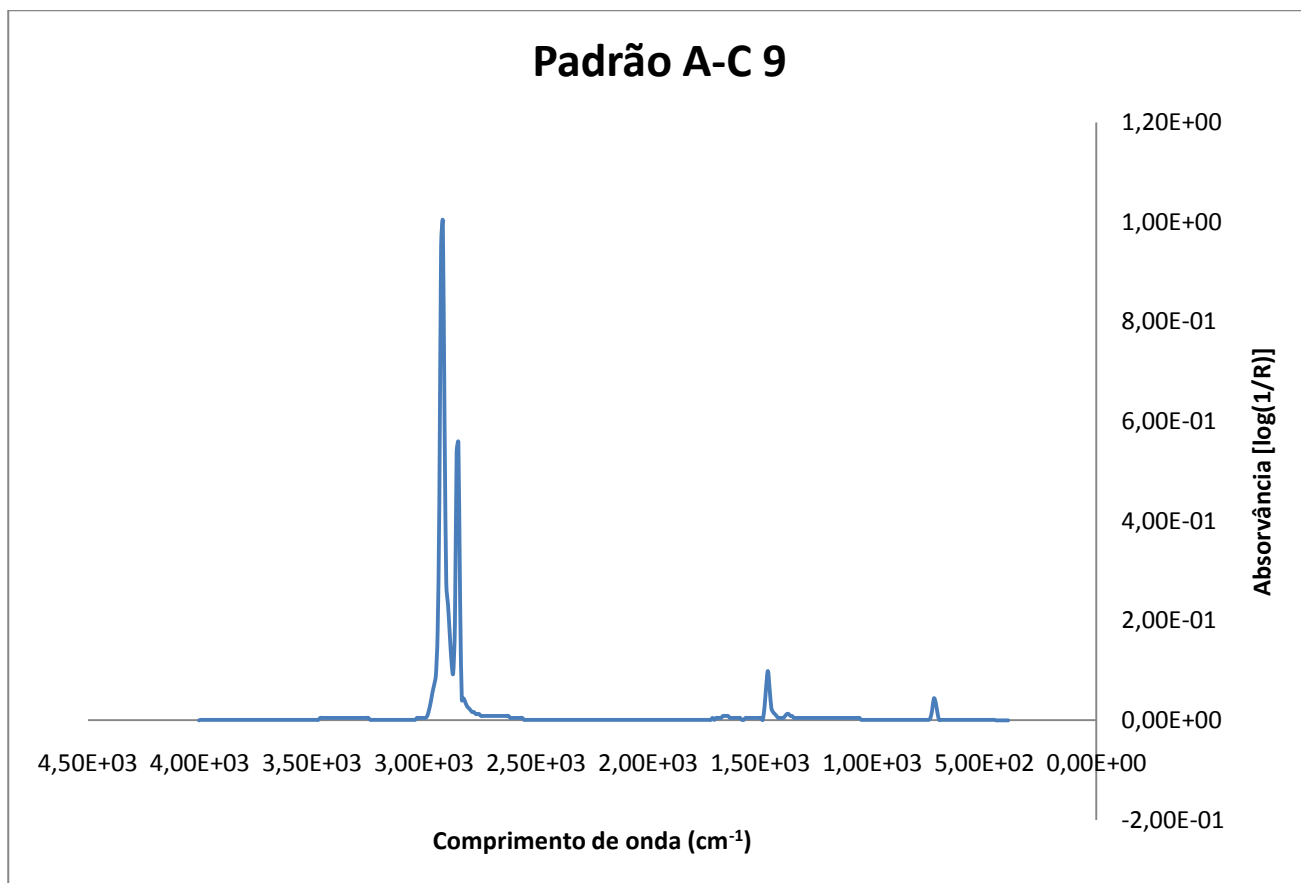


Figura 8.2 – Resultado da base de dados da espectroscopia de IV para a amostra de fio verde, 2008.

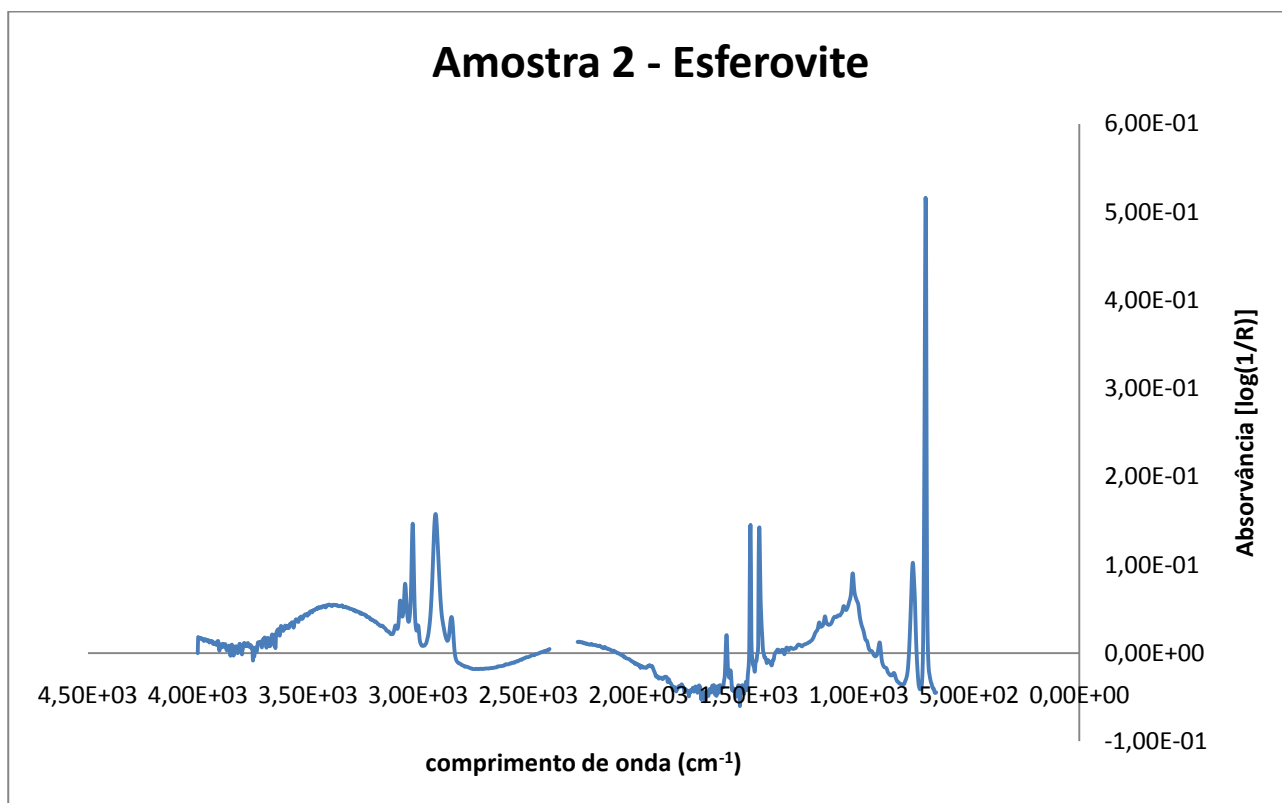


Figura 8.3– Amostra da espectroscopia de IV esferovite, 2008.

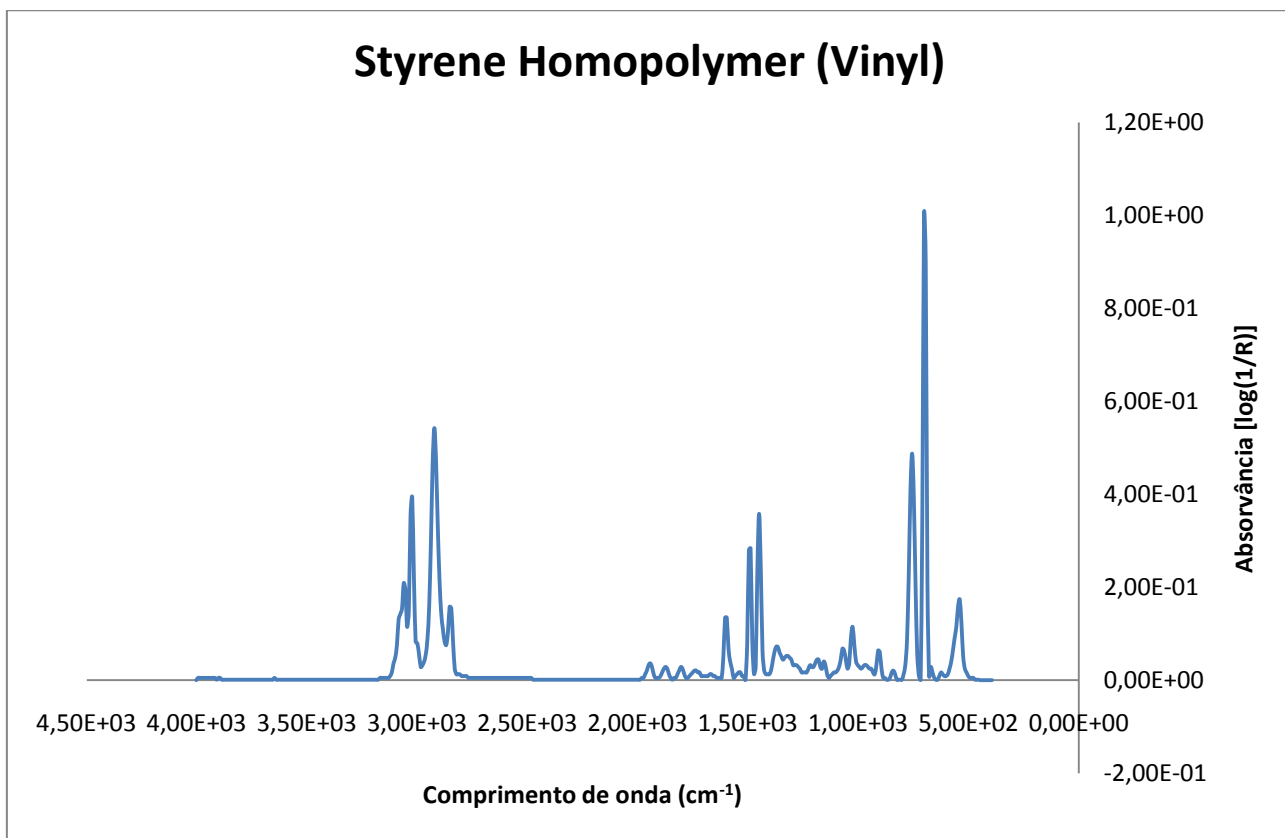


Figura 8.4 - Resultado da base de dados do micro-FTIR para a amostra 2, 2008.

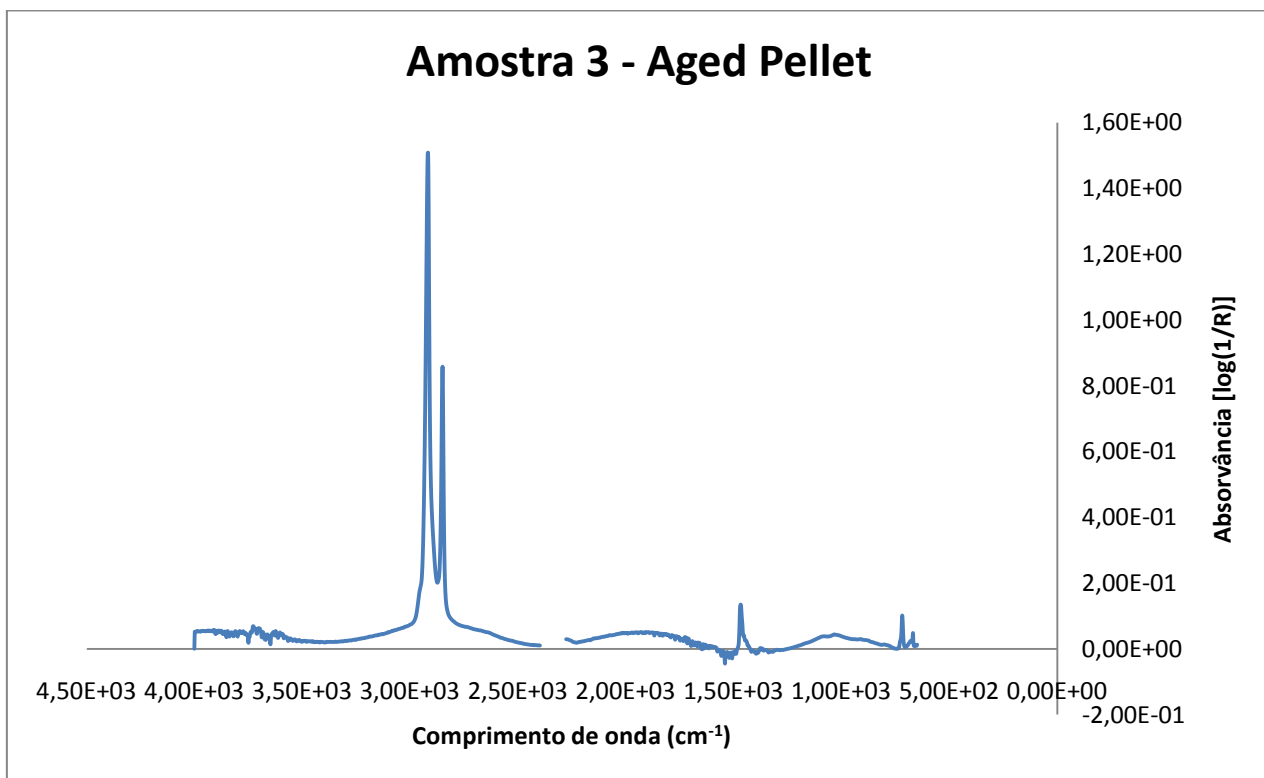
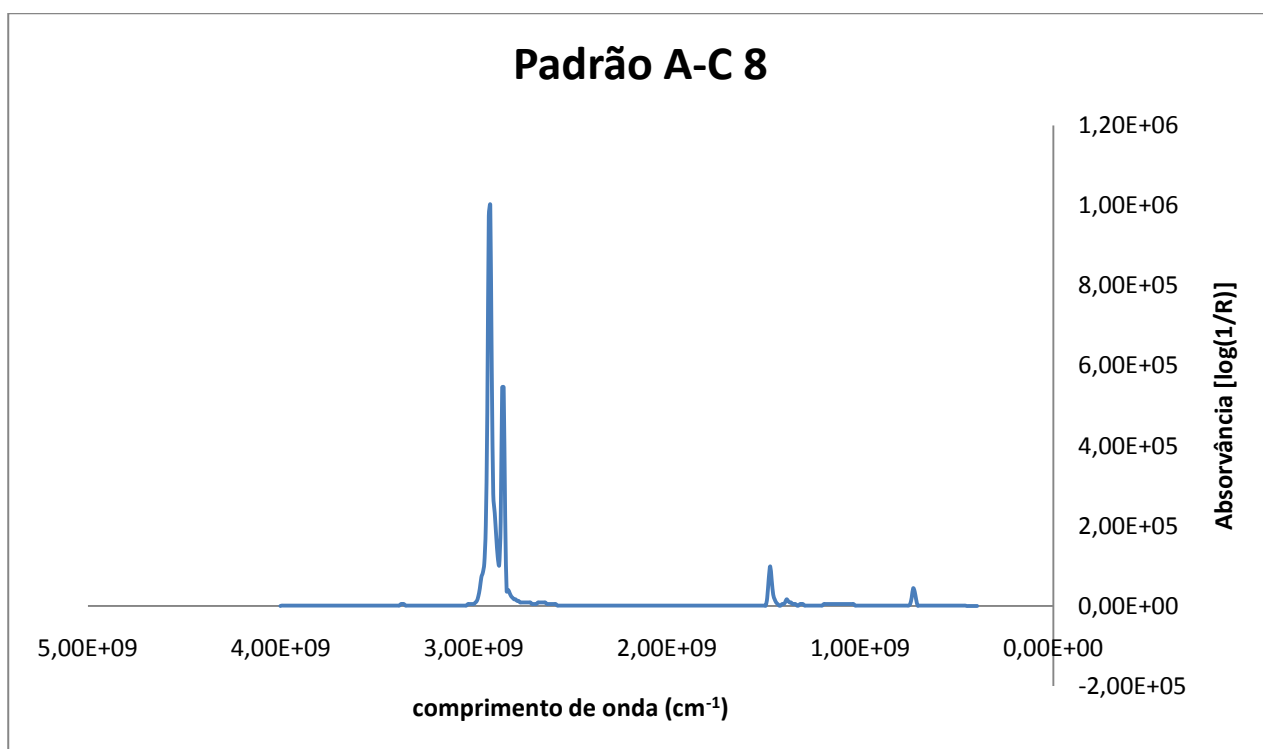


Figura 8.5 - Amostra da espectroscopia de IV *aged pellet*, 2008.



**Figura 8.6 - Resultado da base de dados do micro-FTIR para a amostra 3, 2008.**

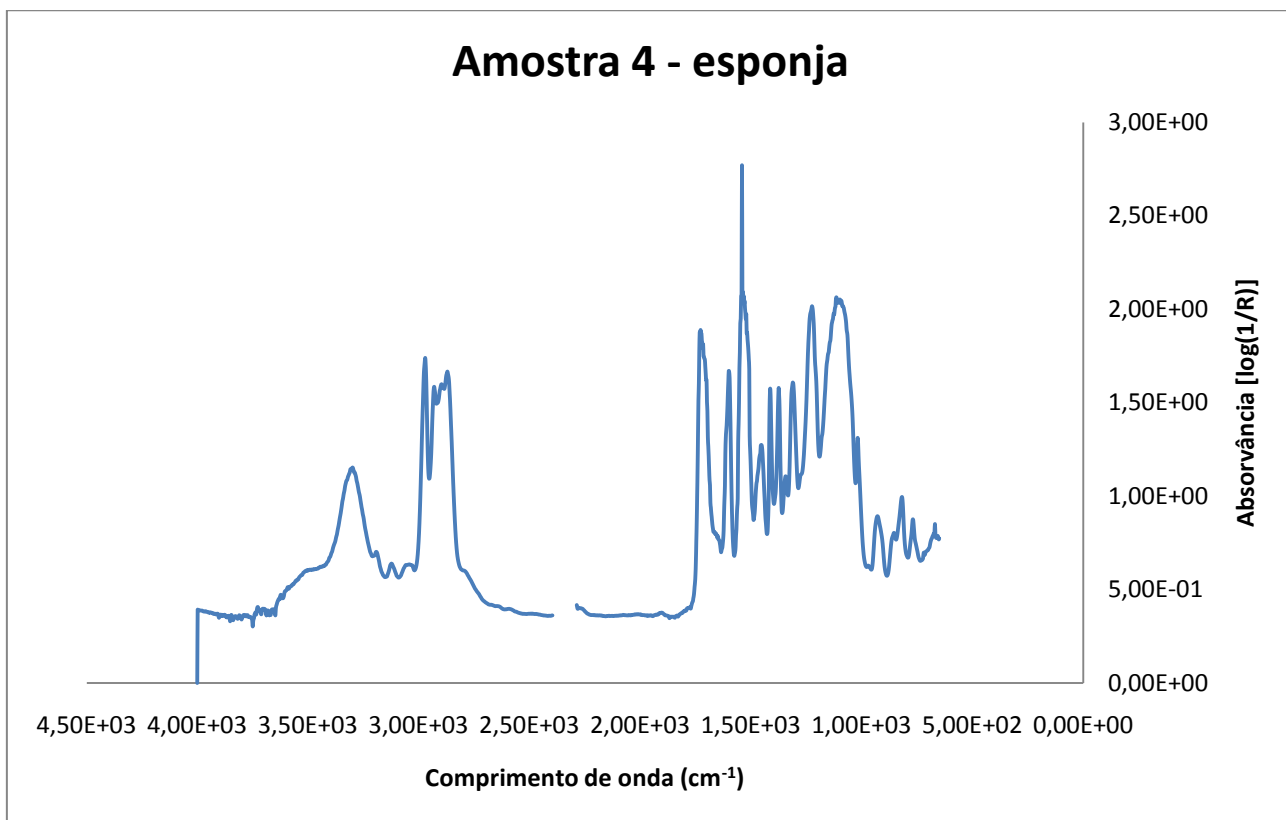


Figura 8.7 - Amostra da espectroscopia de IV esponja, 2008.

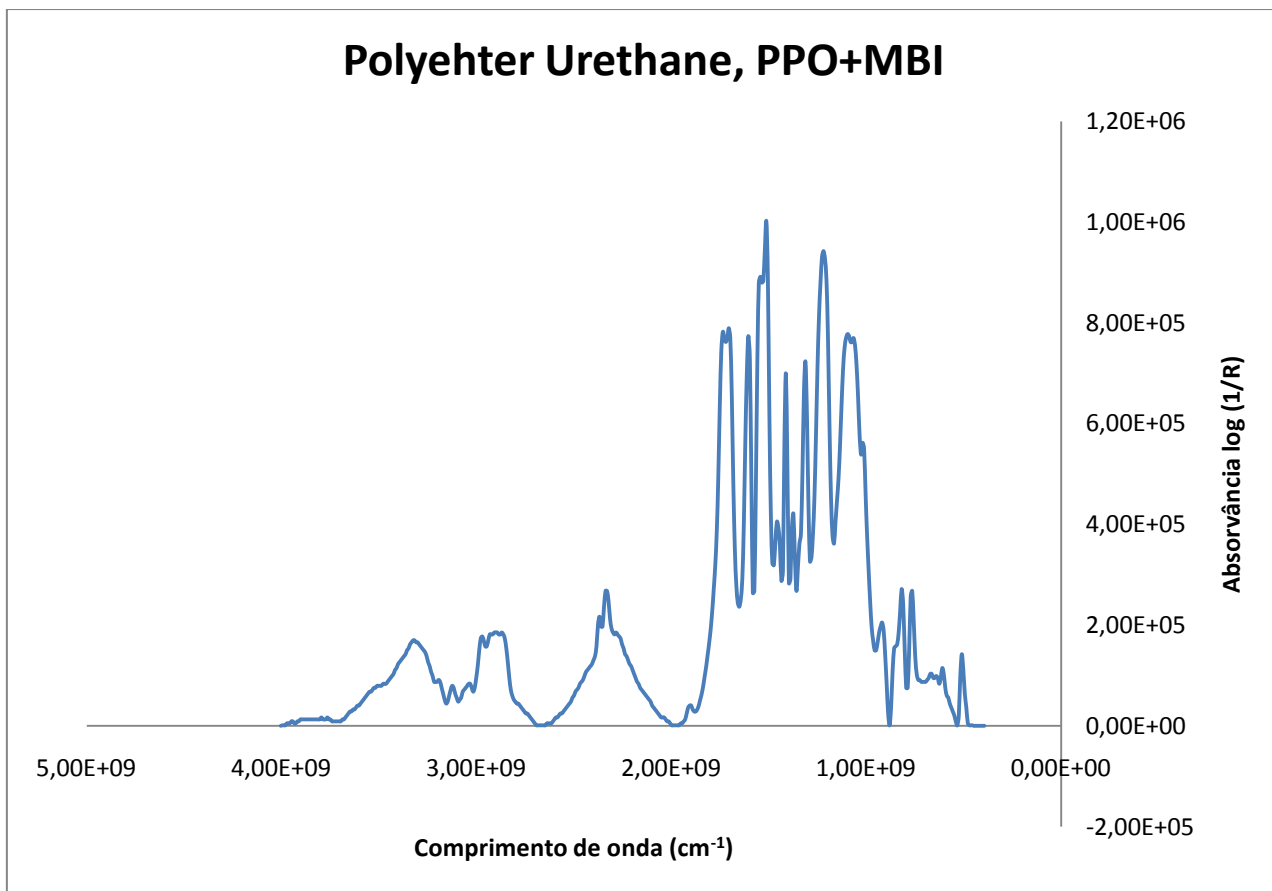


Figura 8.8 - Resultado da base de dados do micro-FTIR para a amostra 4, 2008.

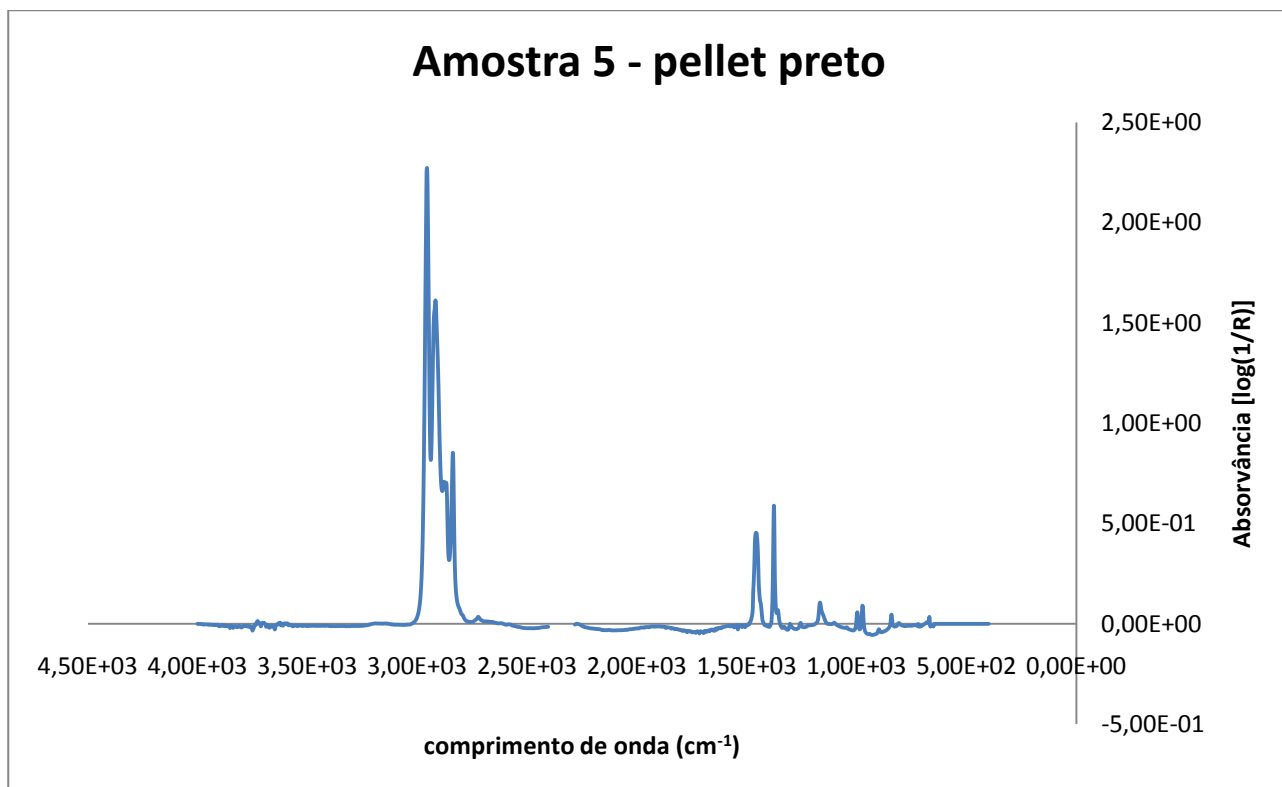


Figura 8.9 - Amostra da espectroscopia de IV para o Pellet *preto*, 2008.

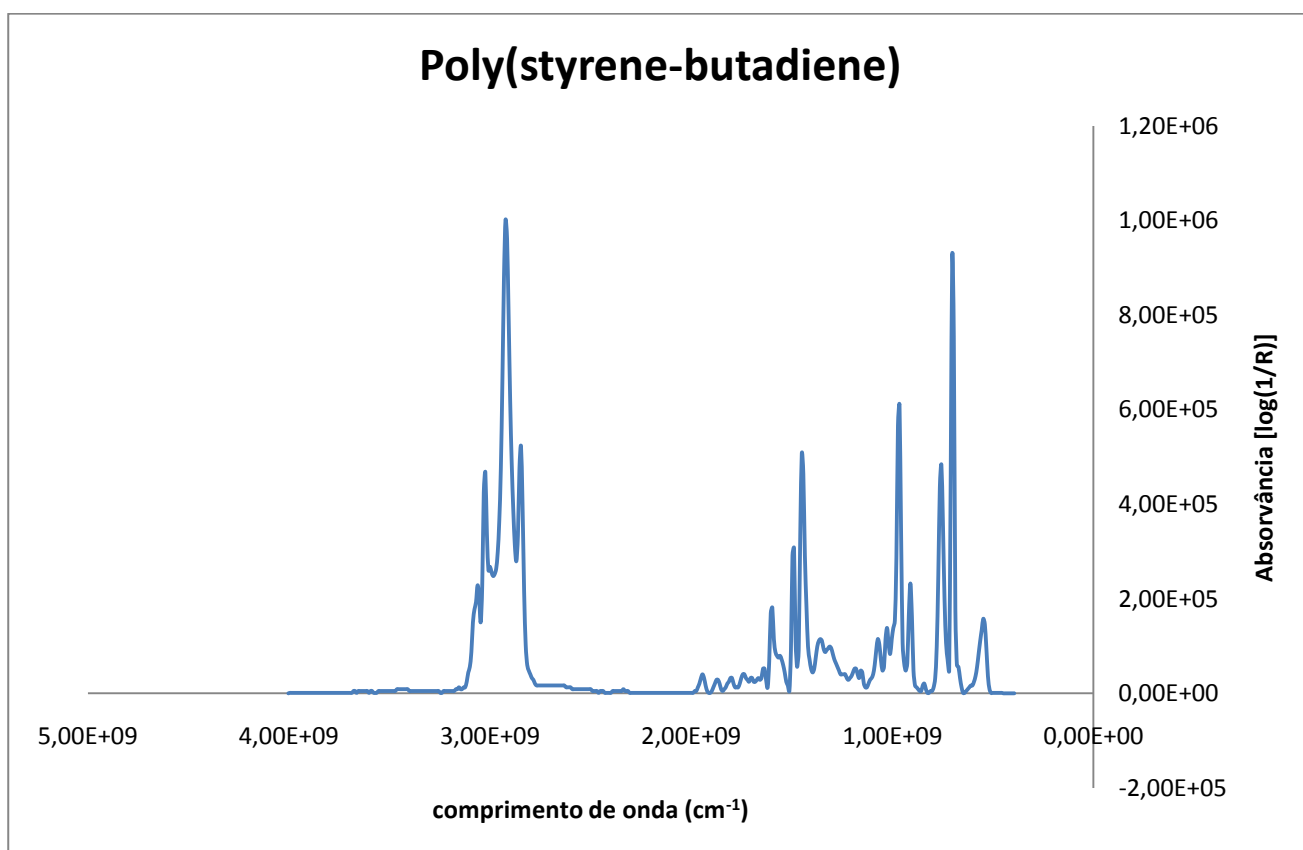


Figura 8.10 - Resultado da base de dados do micro-FTIR para a amostra 5, 2008.

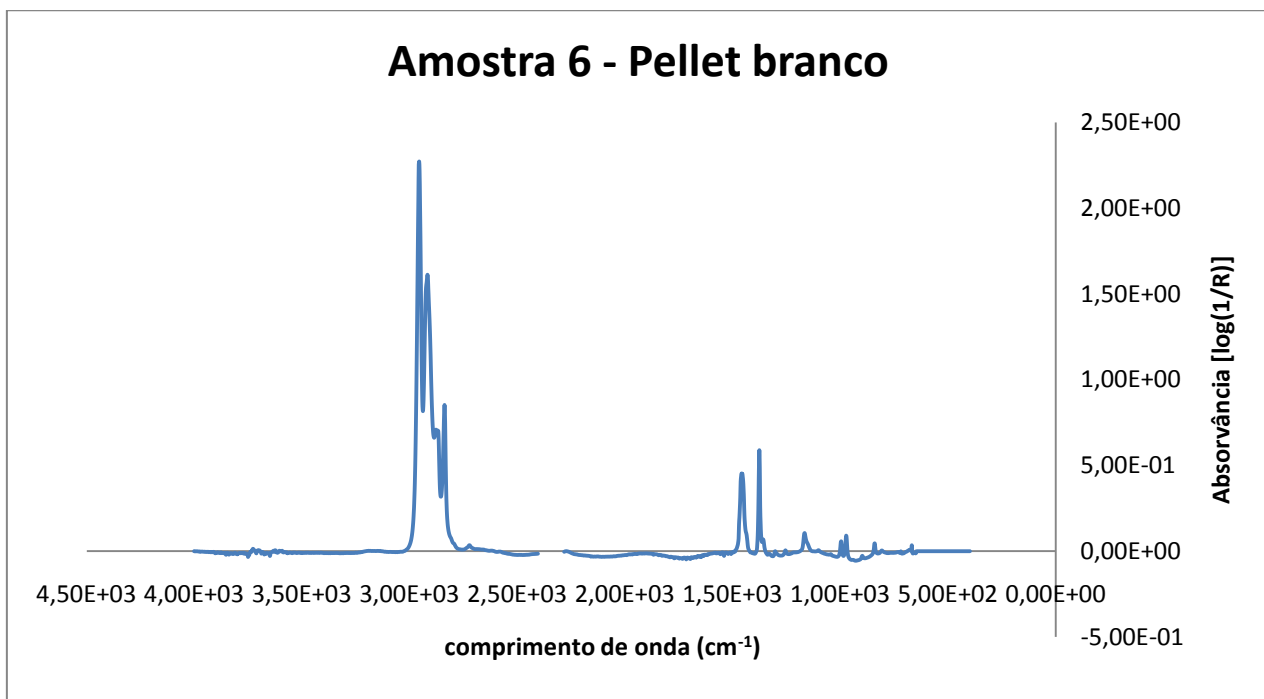


Figura 8.11 - Amostra da espectroscopia de IV Pellet *branco*, 2008.

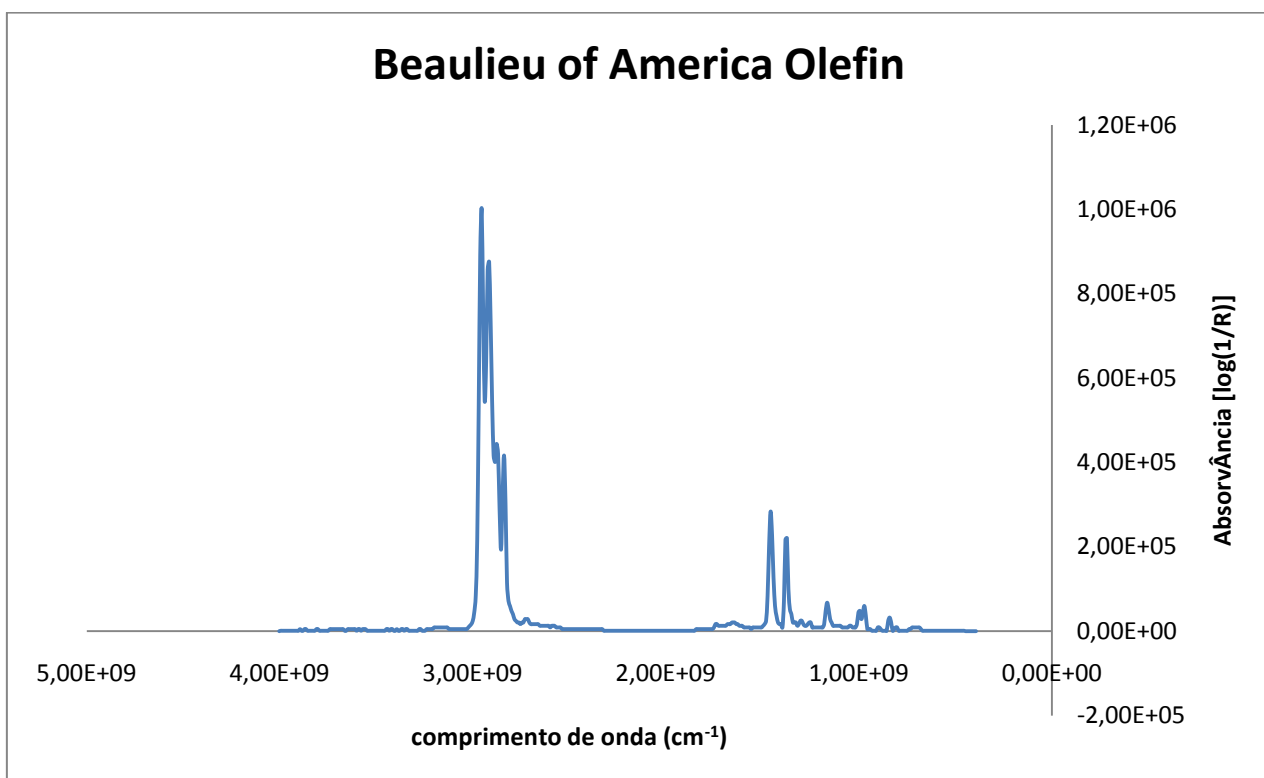


Figura 8.12- Resultado da base de dados do micro-FTIR para a amostra 6, 2008.

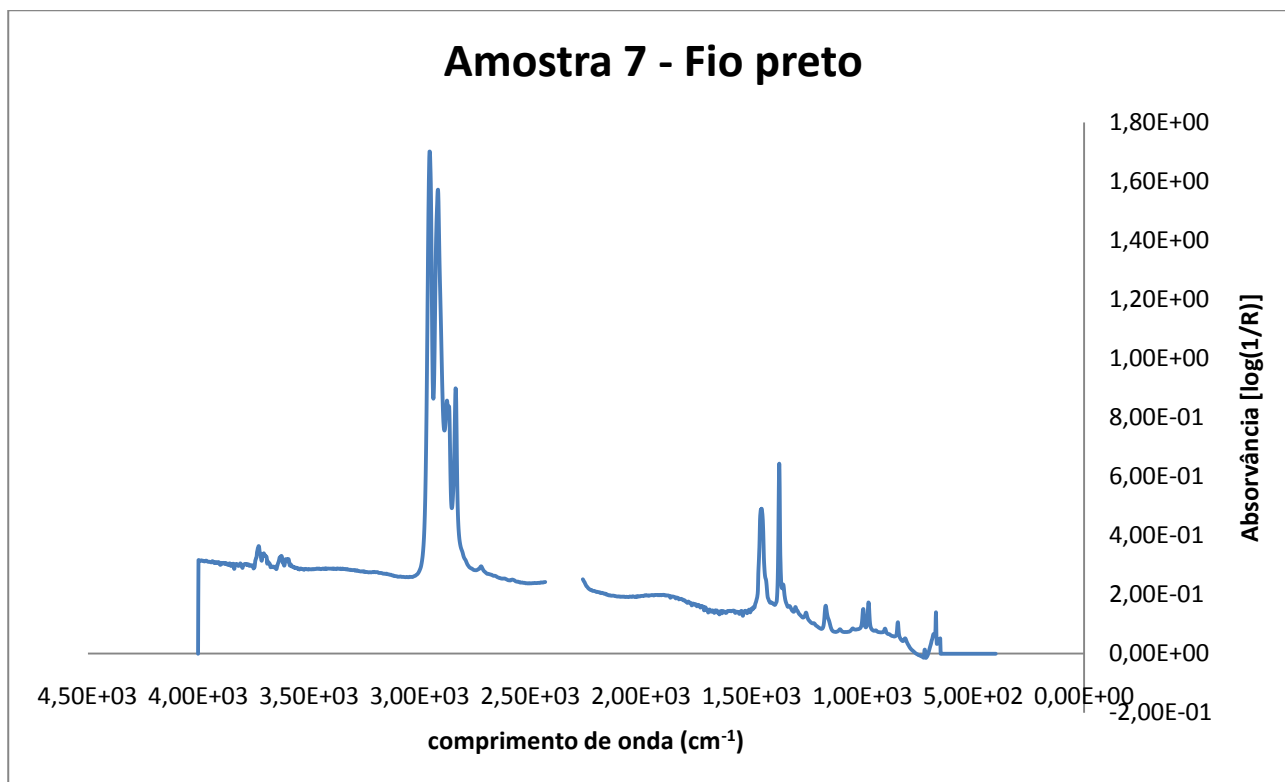


Figura 8.13- Amostra da espectroscopia de IV Fio preto, 2008.

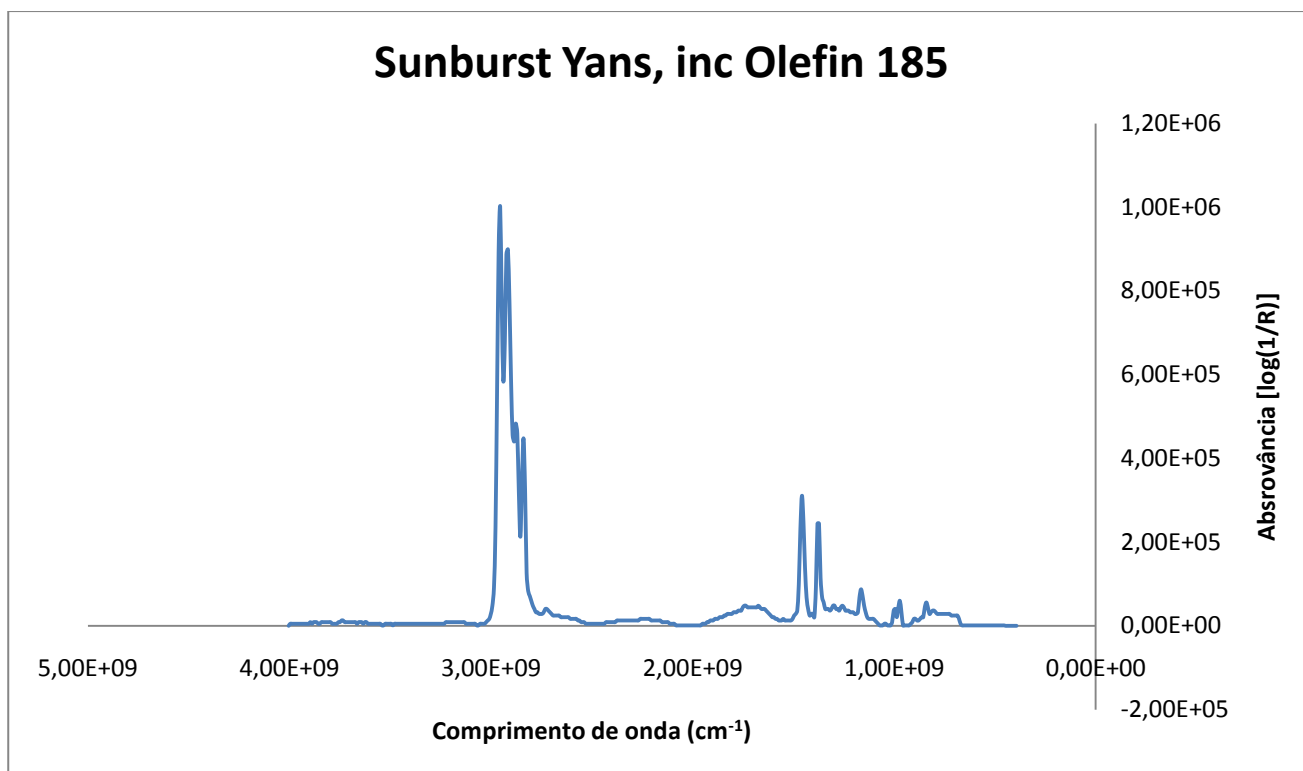


Figura 8.14- Resultado da base de dados do micro-FTIR para a amostra 7, 2008.



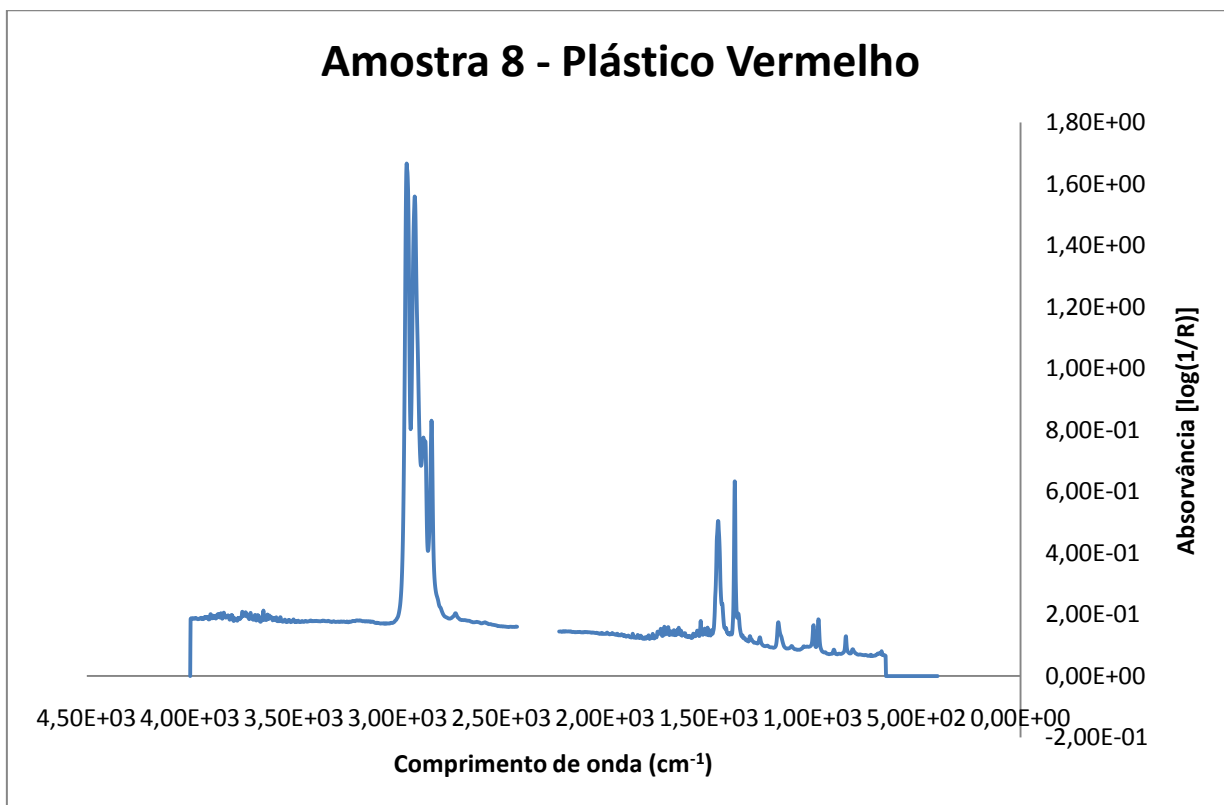


Figura 8.15- Amostra da espectroscopia de IV plástico vermelho, 2008.

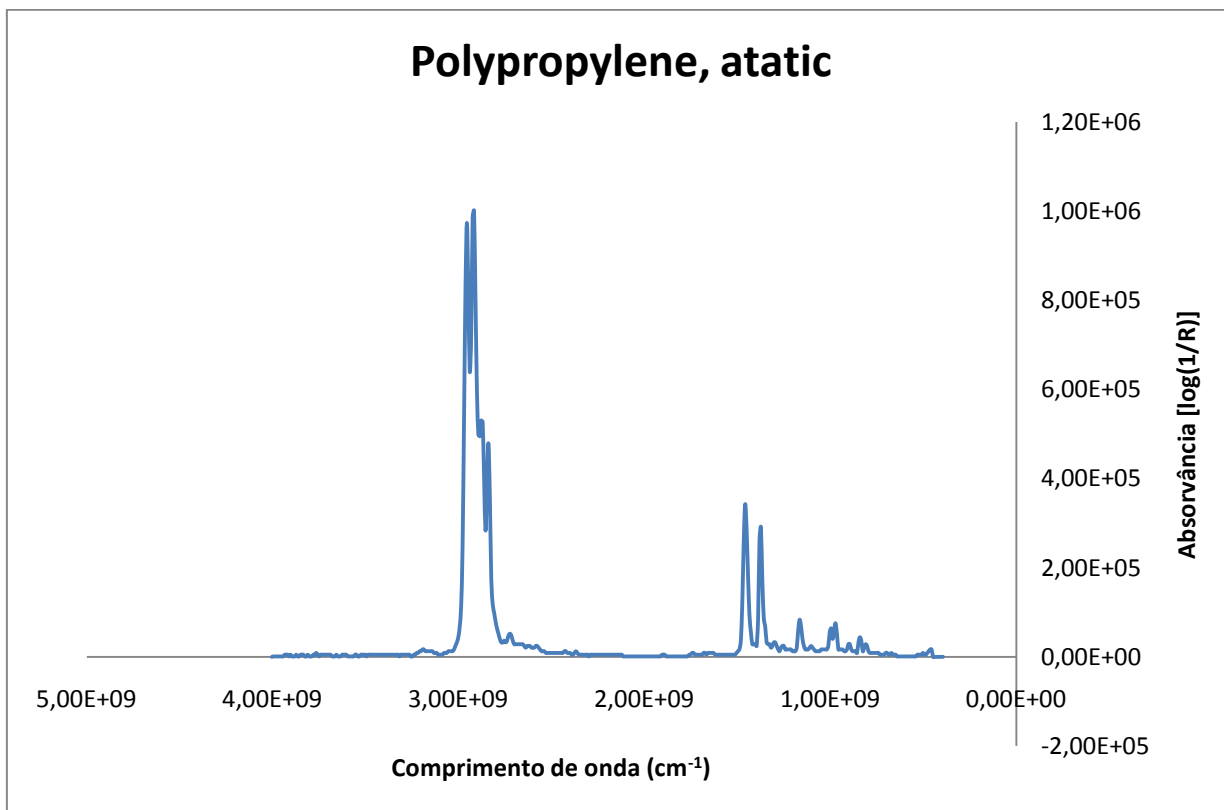
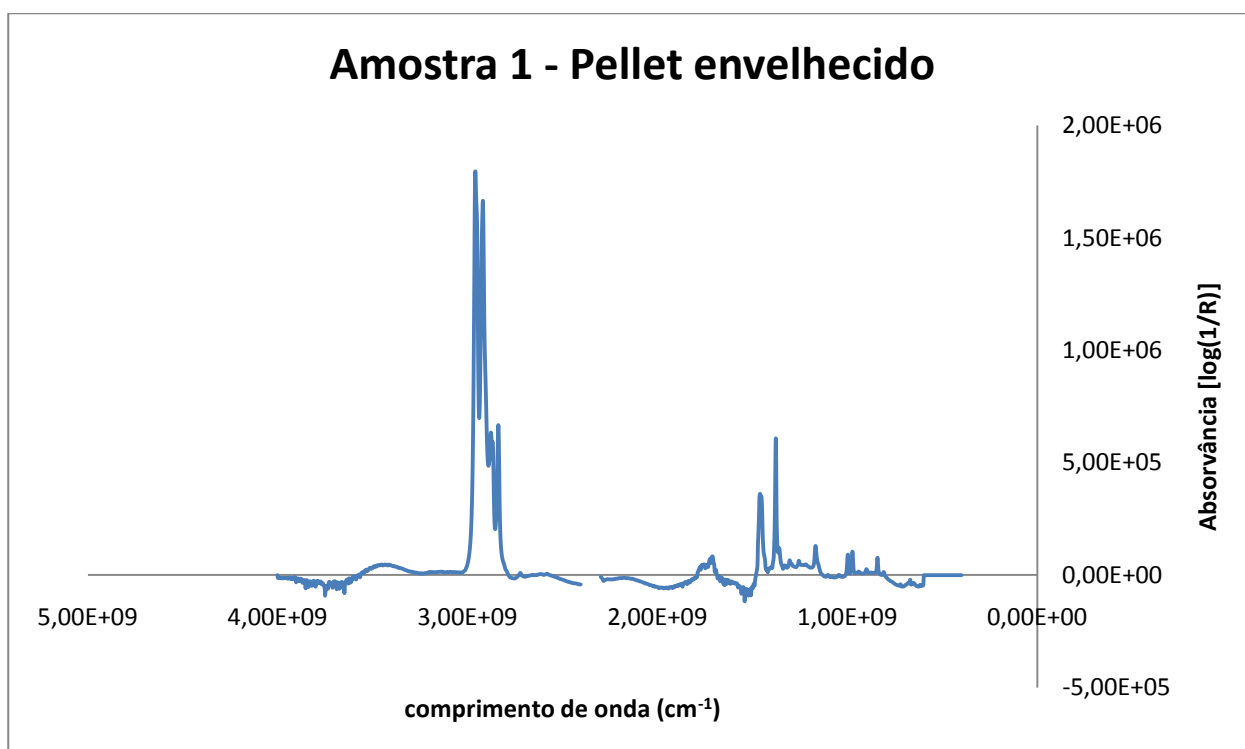
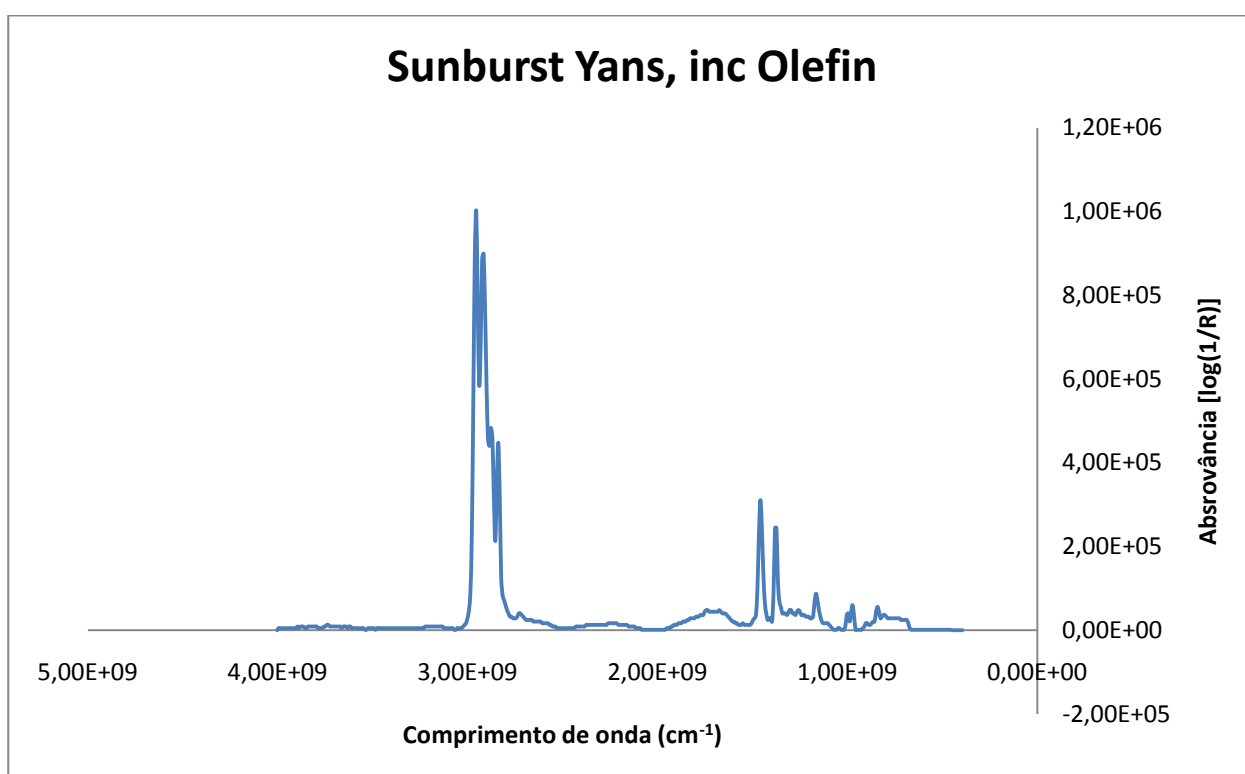


Figura 8.16- Resultado da base de dados do micro-FTIR para a amostra 8, 2008.



**Figura 8.17 - Amostra da espectroscopia de IV Pellet envelhecido, 2009.**



**Figura 8.18- Resultado da base de dados do micro-FTIR para a amostra 1, 2009.**

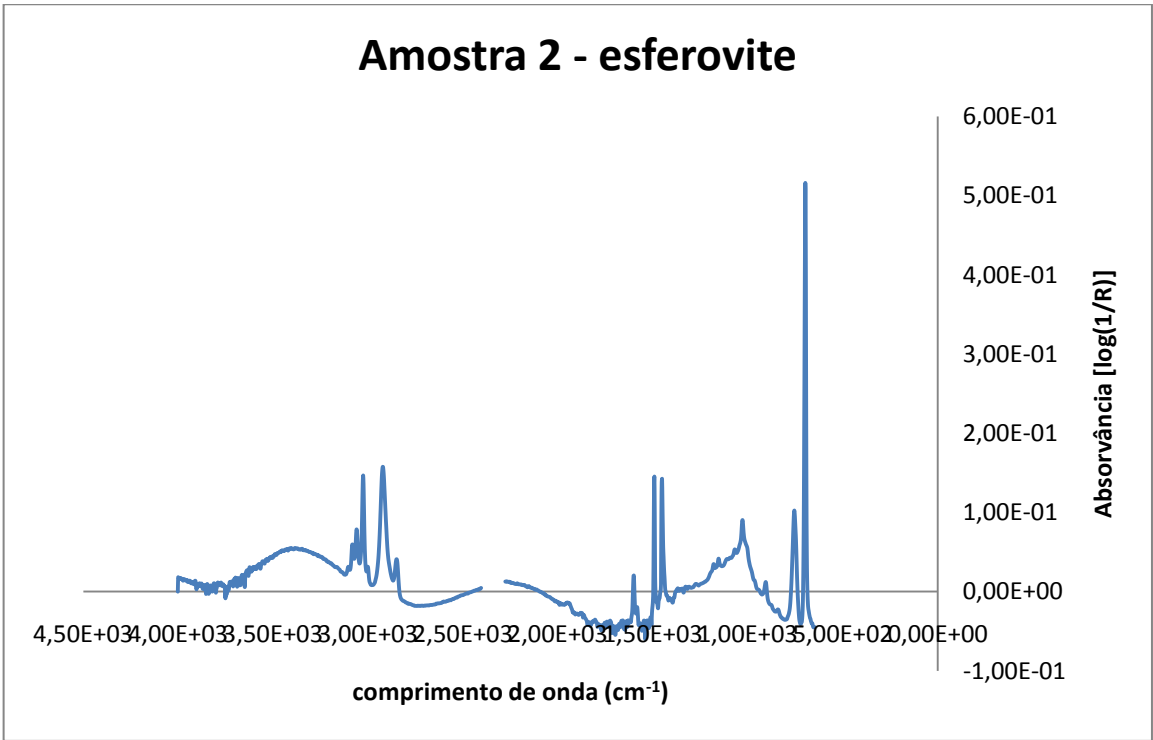


Figura 8.19 - Amostra da espectroscopia de IV esferovite, 2009.

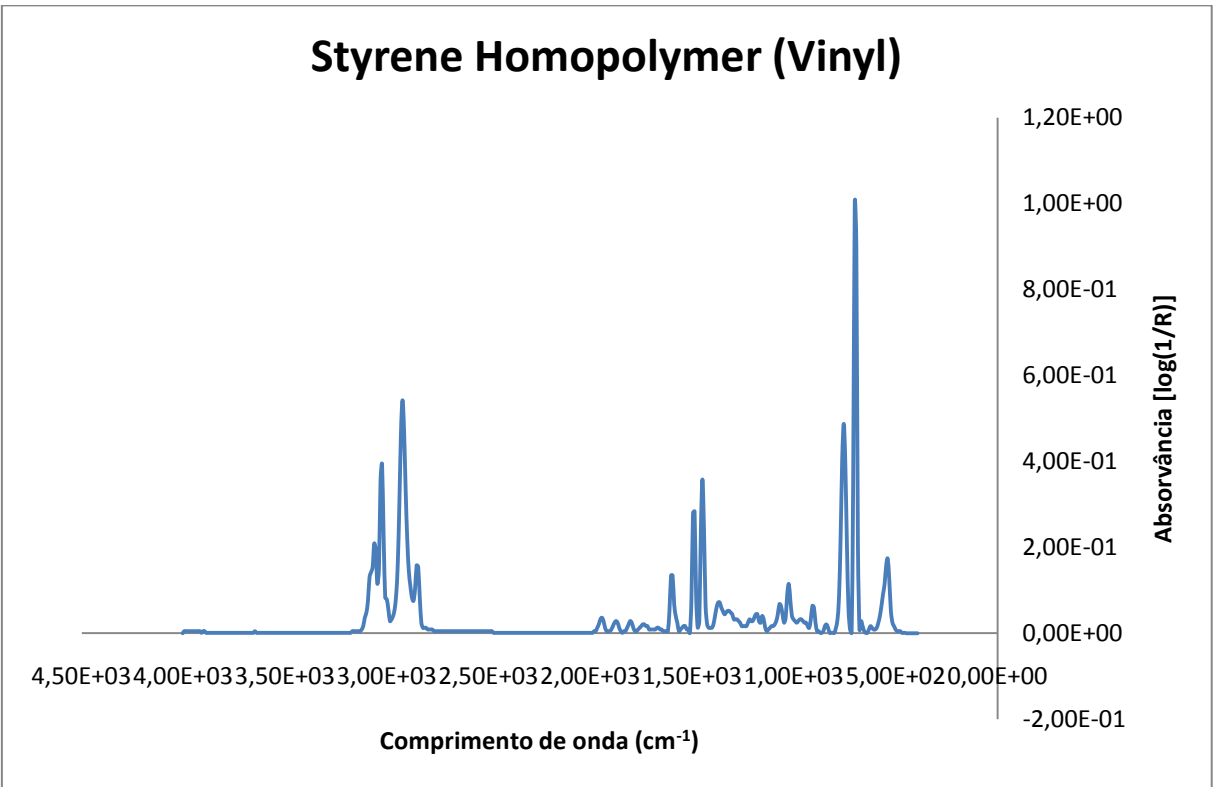
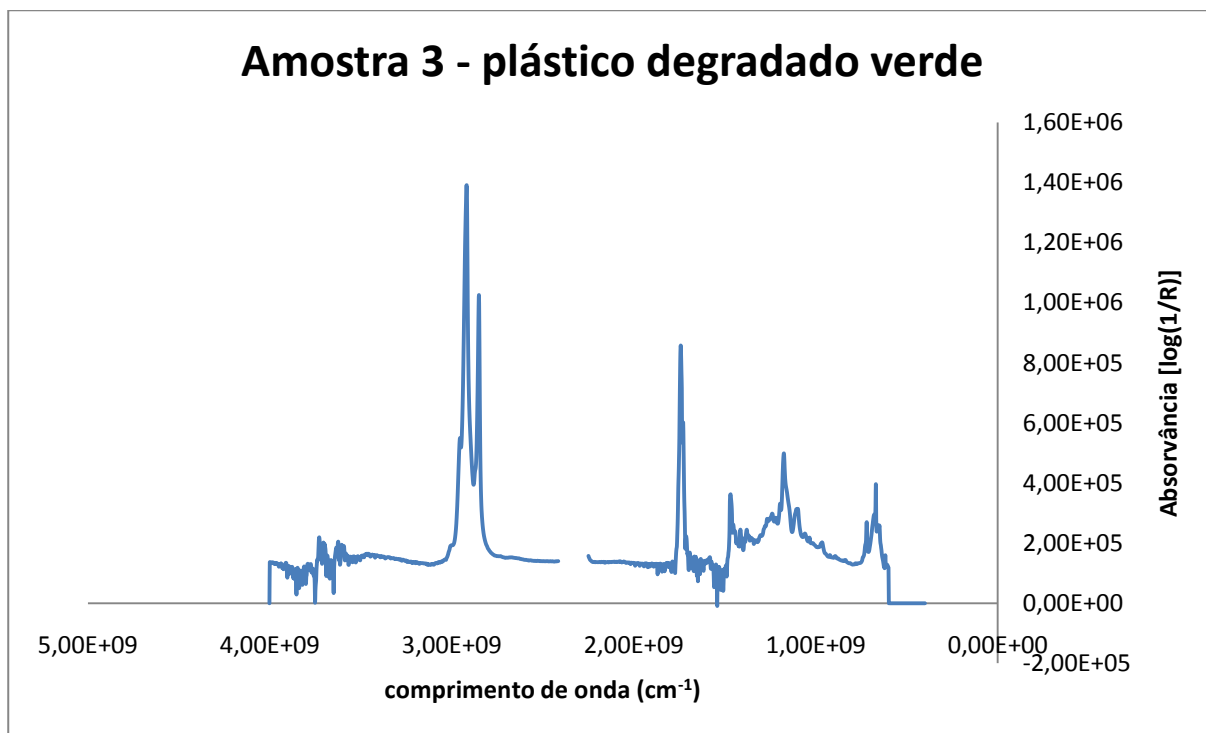
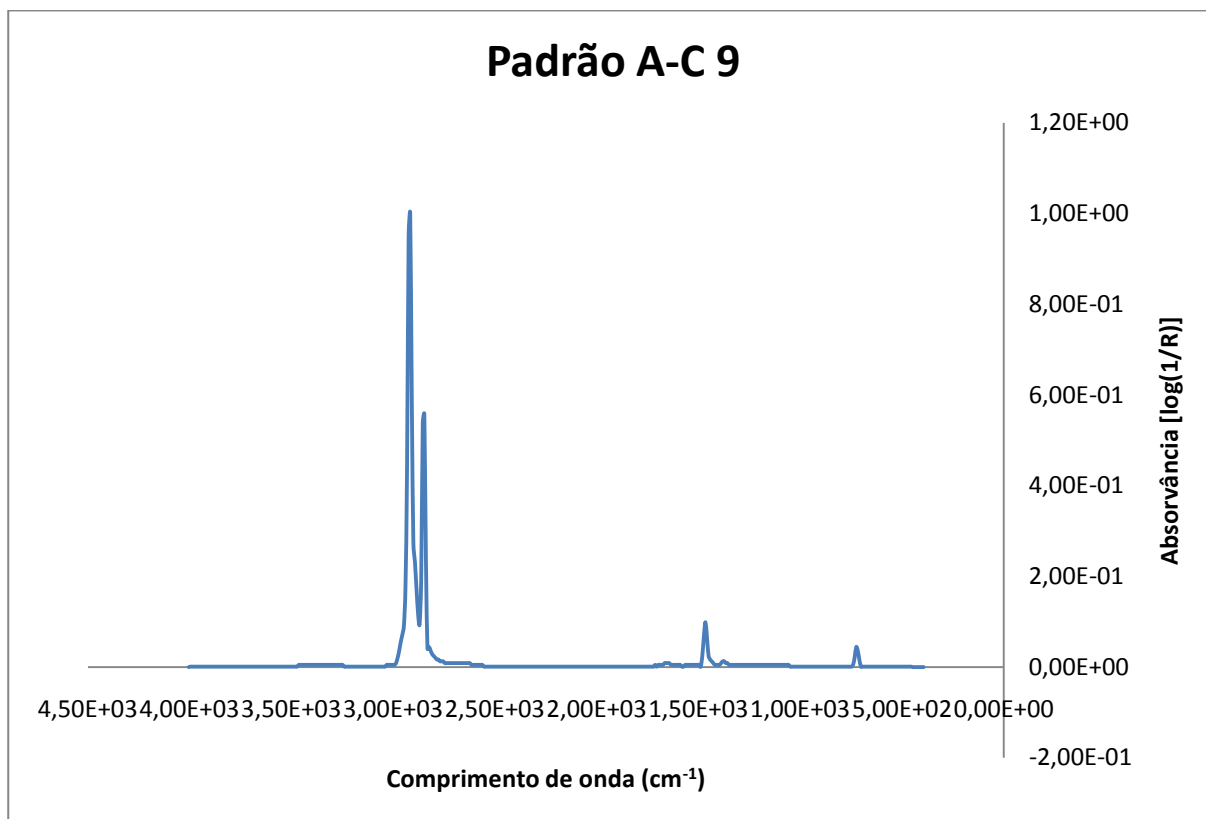


Figura 8.20 - Resultado da base de dados do micro-FTIR para a amostra 2, 2009.



**Figura 8.21 - Amostra da espectroscopia de IV plástico degradado verde, 2009.**



**Figura 8.22 - Resultado da base de dados do micro-FTIR para a amostra 3, 2009.**

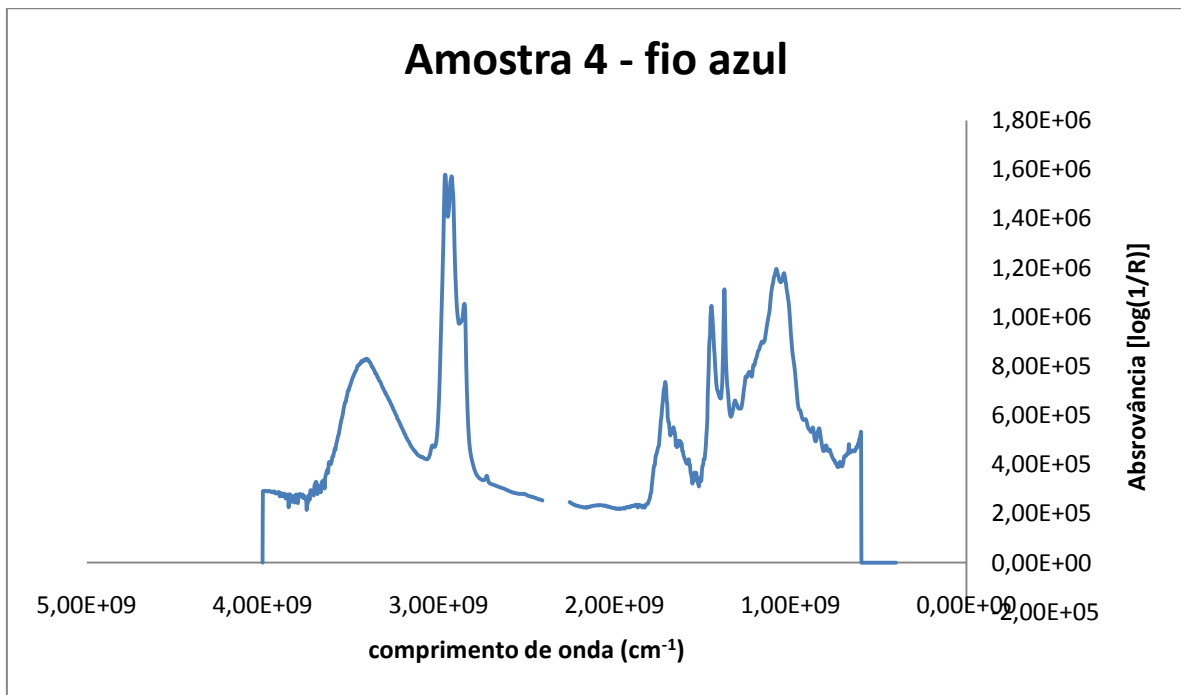


Figura 8.23 - Amostra da espectroscopia de IV fio azul, 2009.

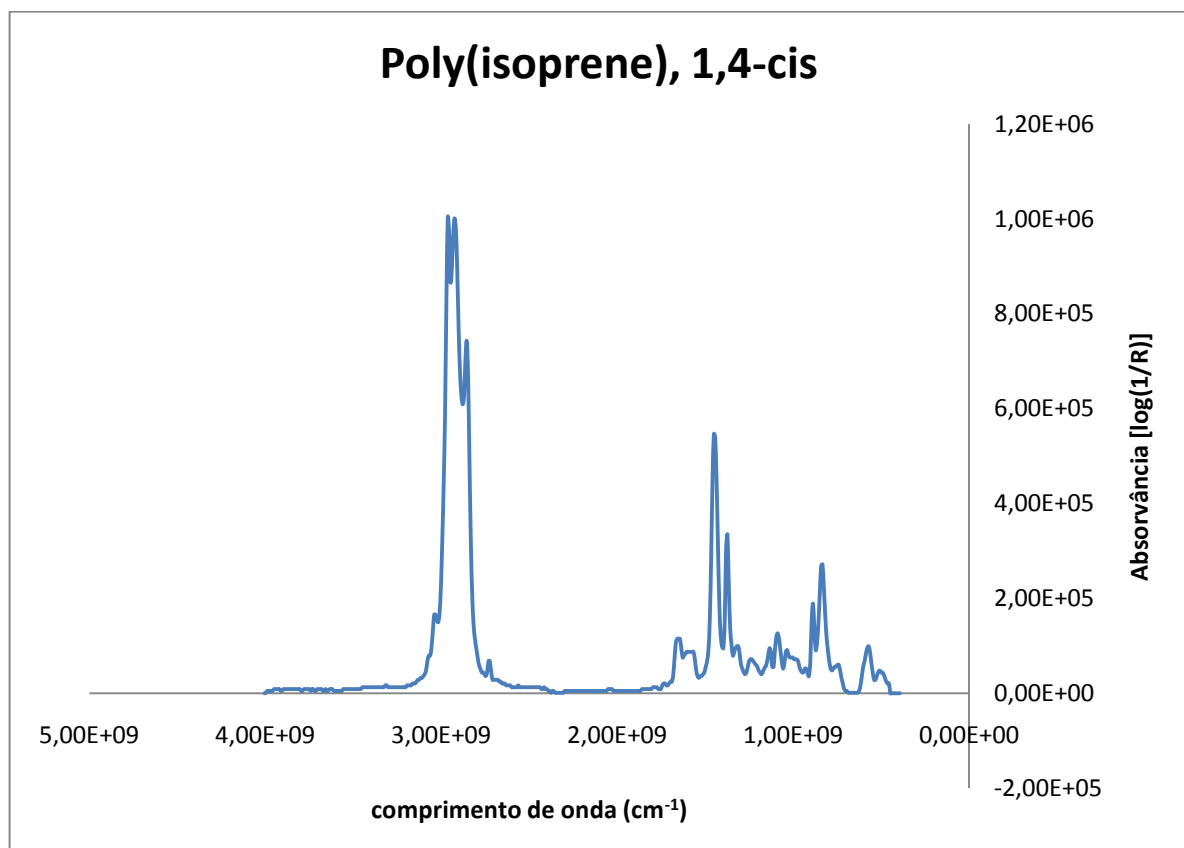


Figura 8.24 - Resultado da base de dados do micro-FTIR para a amostra 4, 2009.

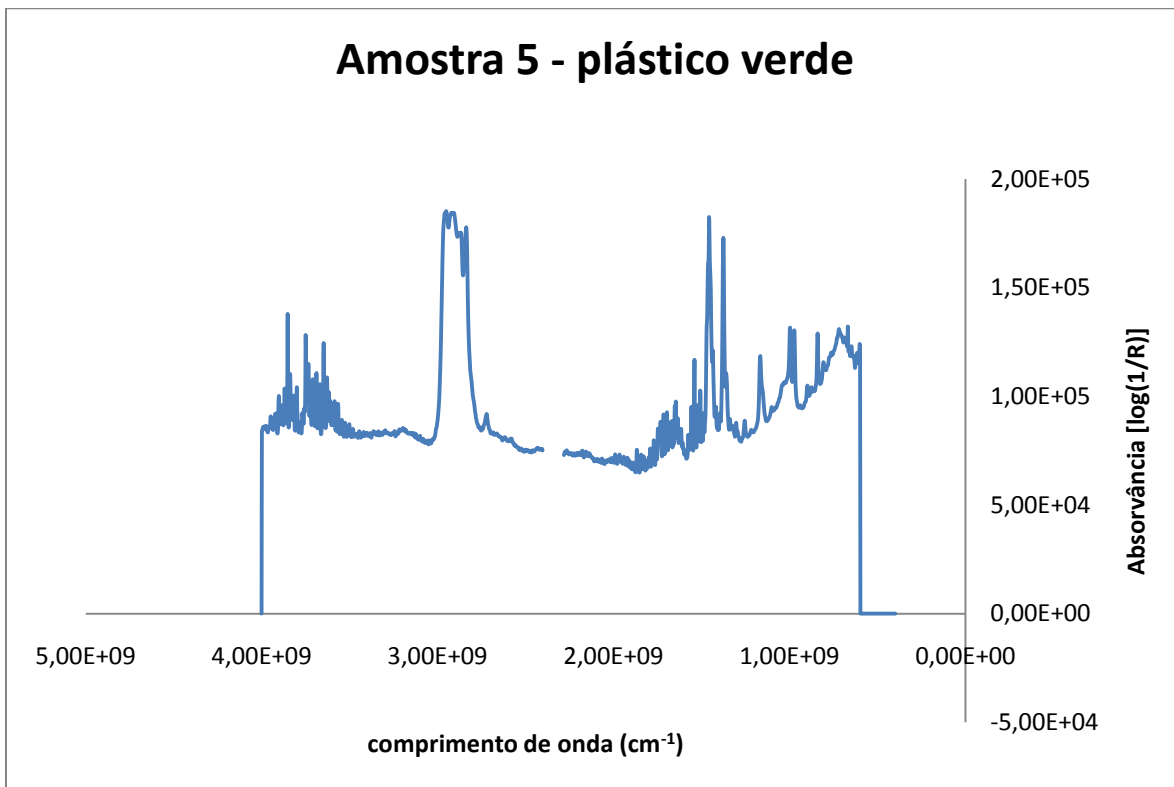


Figura 8.25 - Amostra da espectroscopia de IV para plástico verde, 2009.

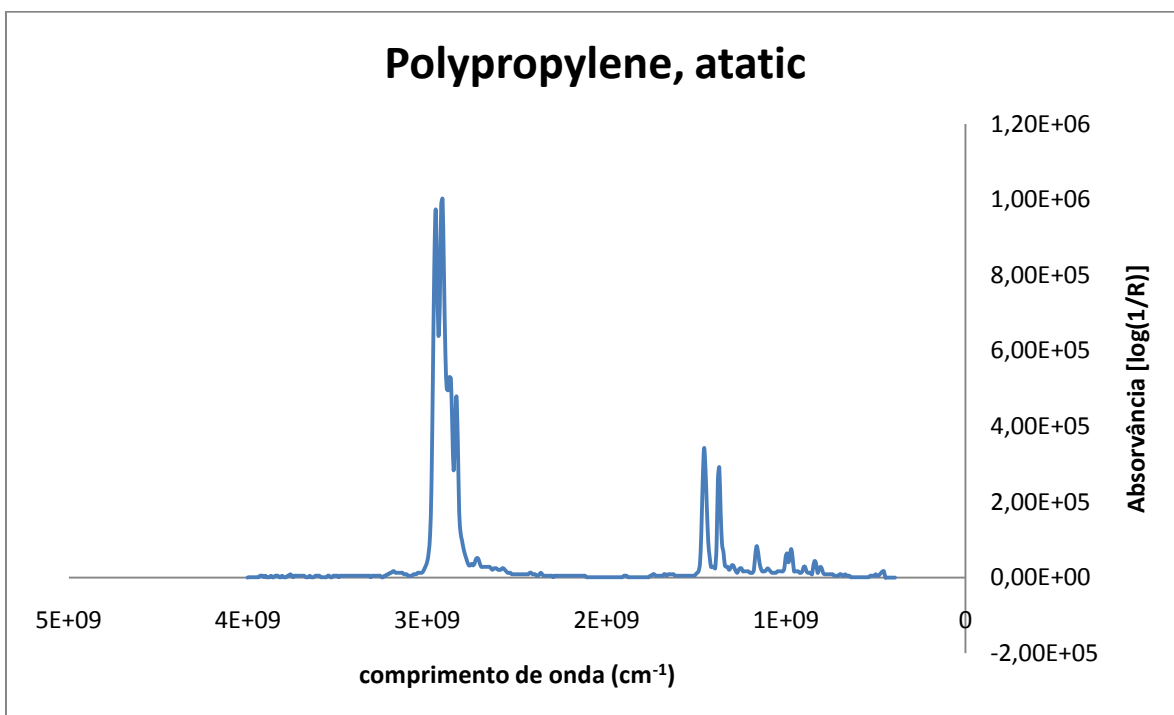


Figura 8.26 - Resultado da base de dados do micro-FTIR para a amostra 5, 2009.

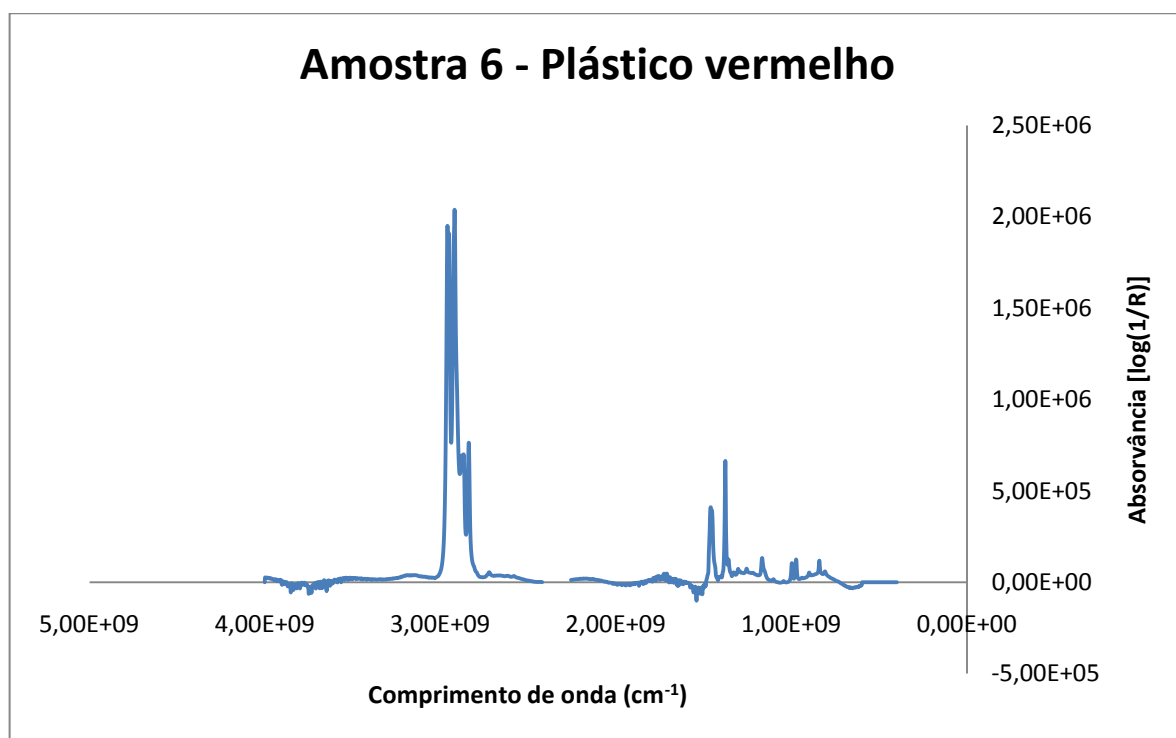


Figura 8.27 - Amostra da espectroscopia de IV plástico vermelho, 2009.

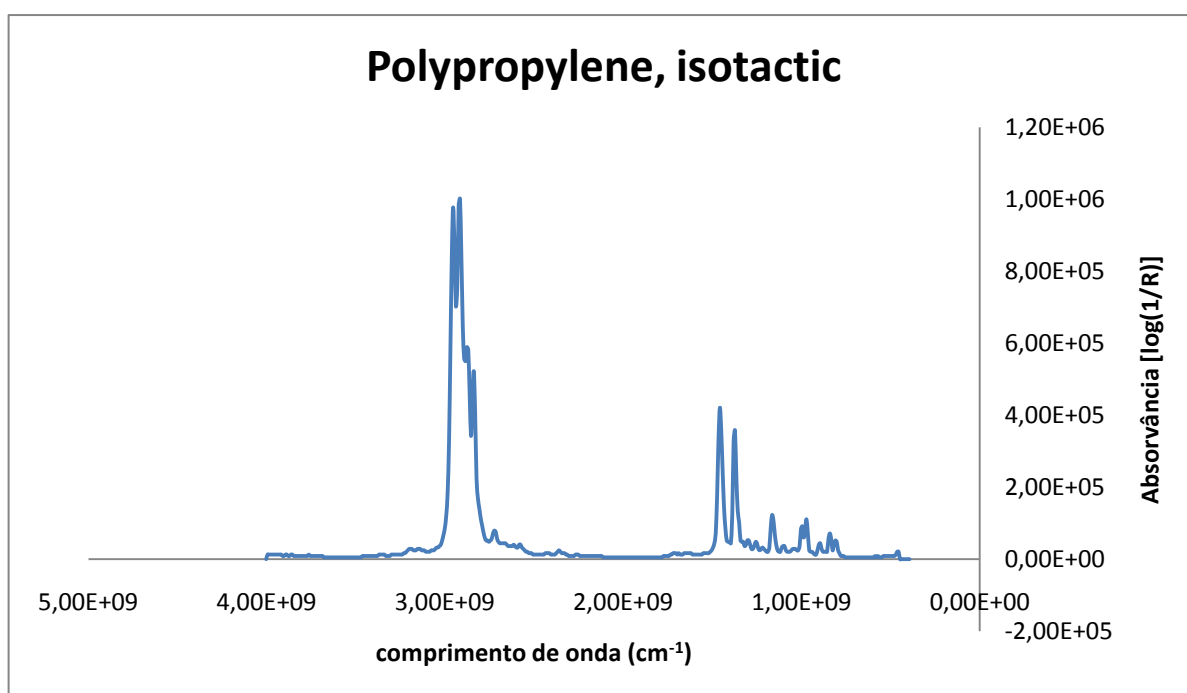
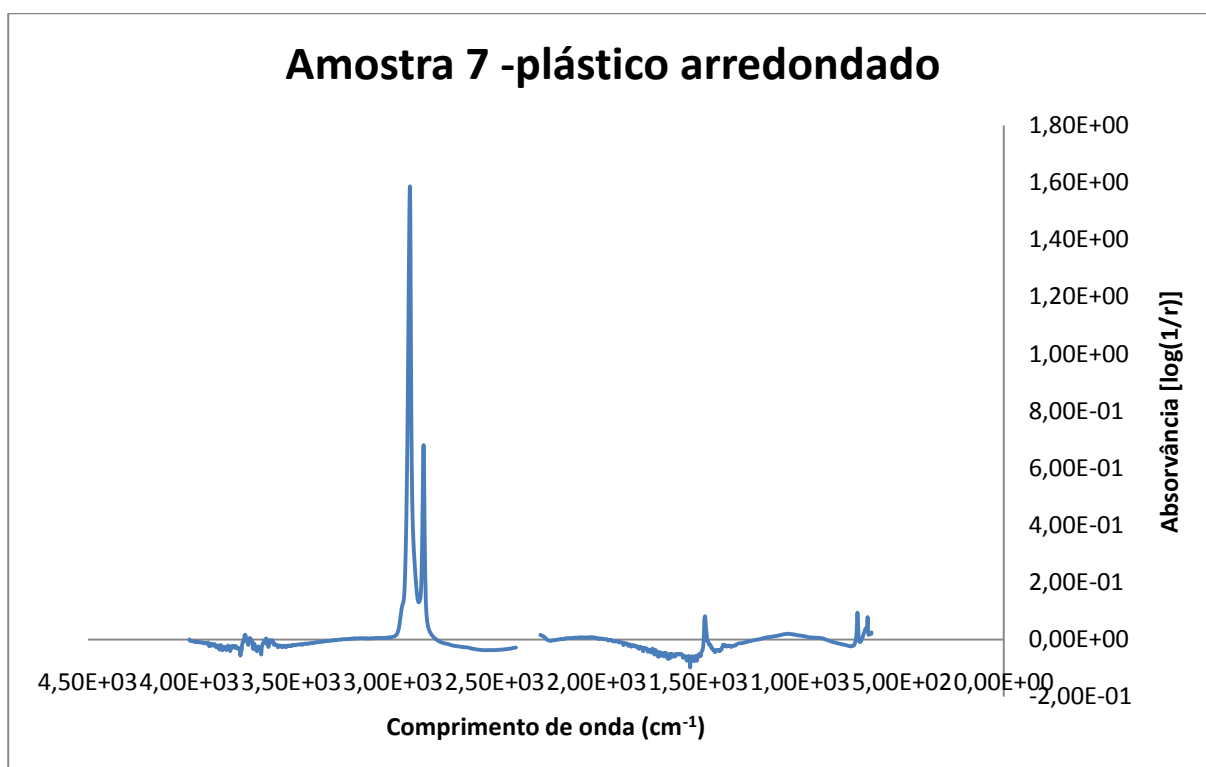
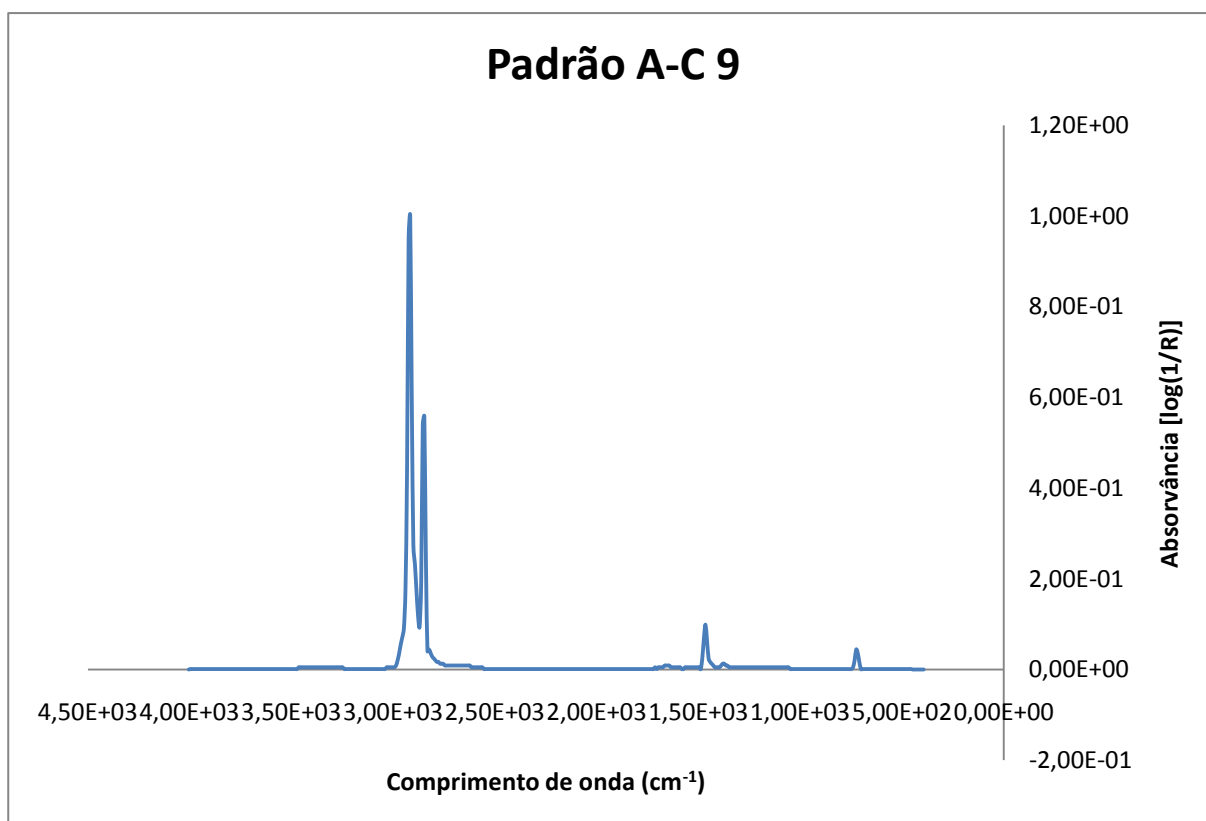


Figura 8.28 - Resultado da base de dados do micro-FTIR para a amostra 6, 2009.



**Figura 8.29 - Amostra da espectroscopia de IV plástico arredondado, 2009.**



**Figura 8.30 - Resultado da base de dados do micro-FTIR para a amostra 7, 2009.**



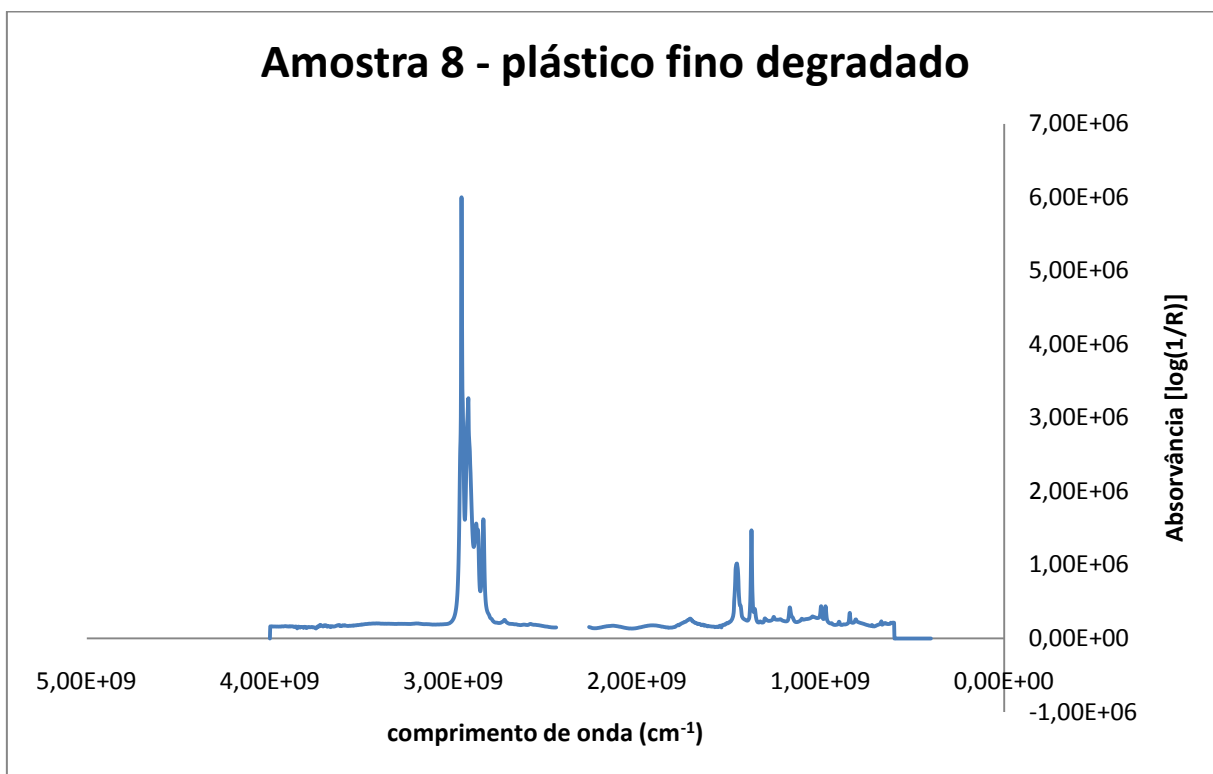


Figura 8.31 - Amostra da espectroscopia de IV para plástico fino degradado, 2009.

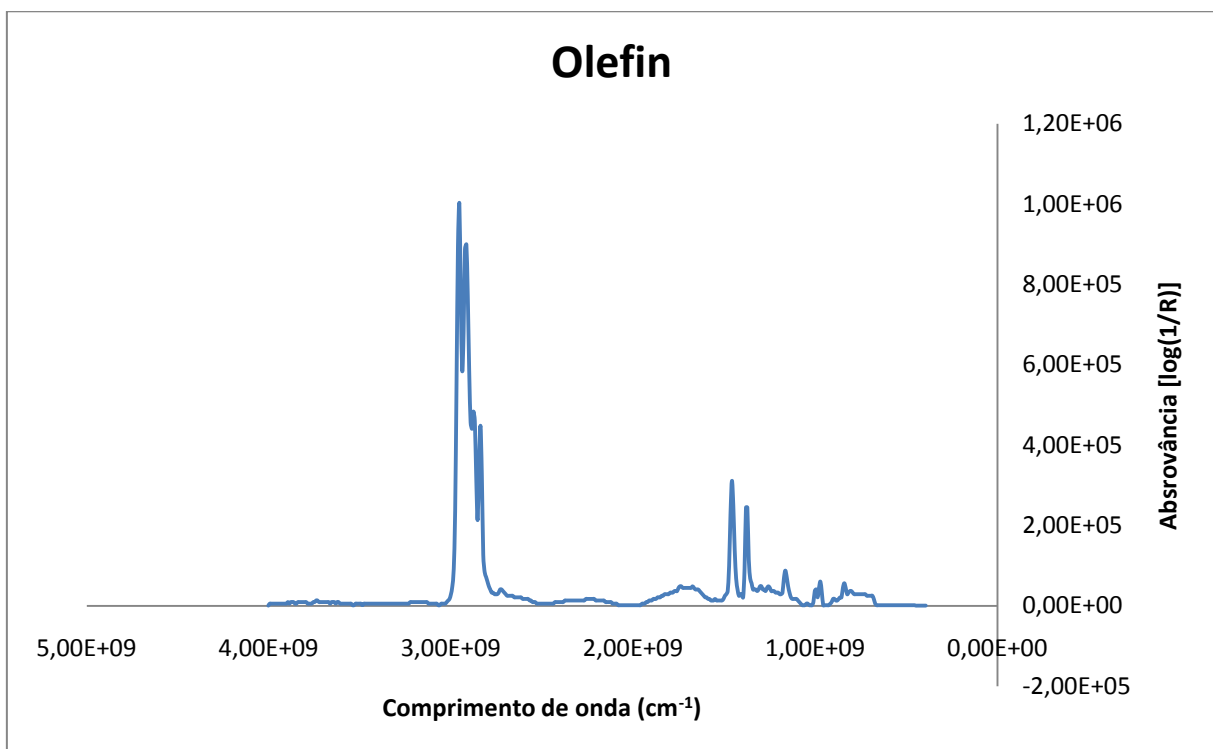
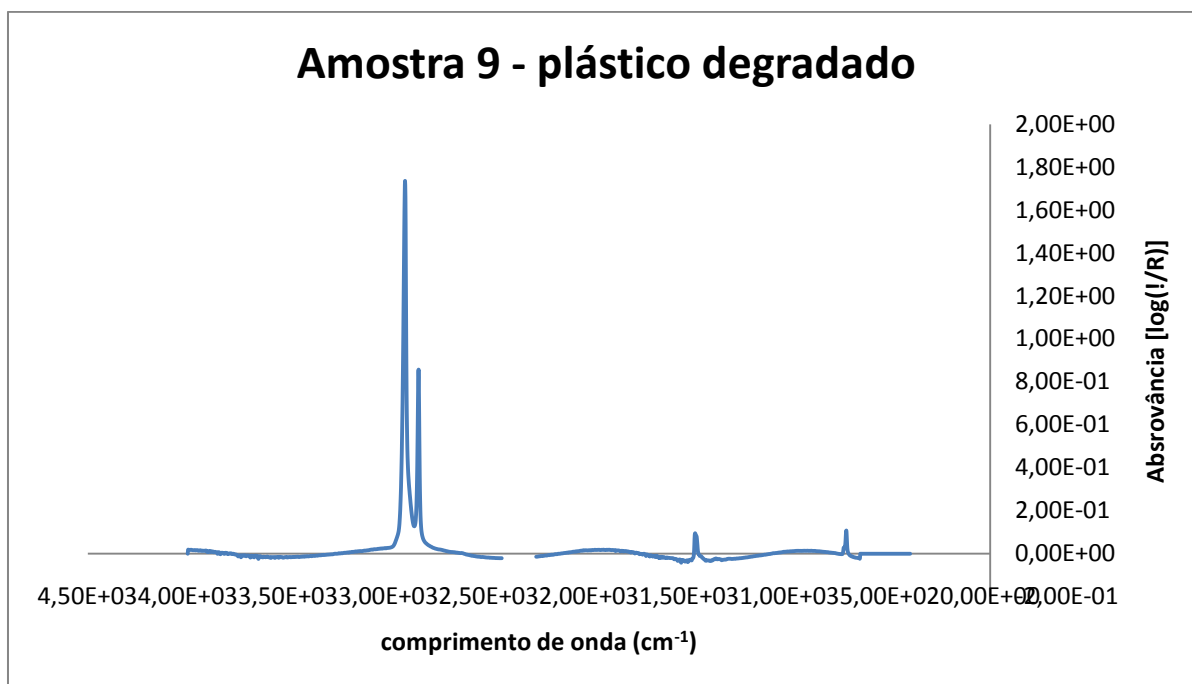
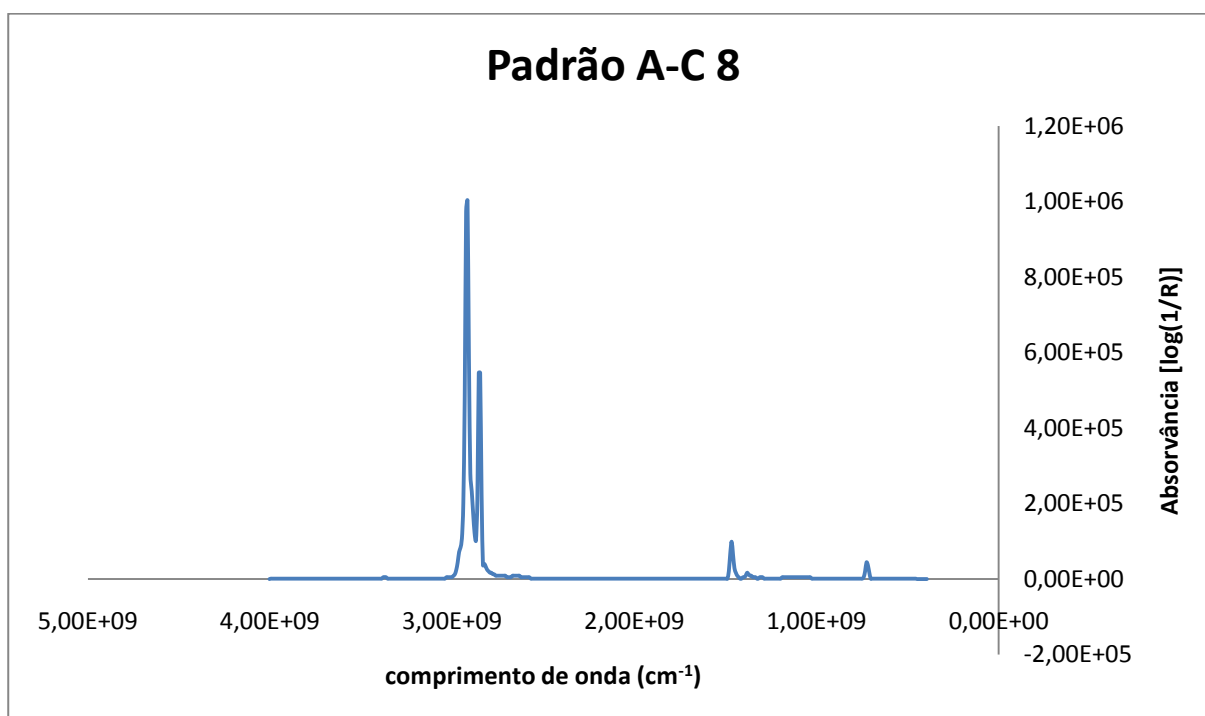


Figura 8.32 - Resultado da base de dados do micro-FTIR para a amostra 8, 2009.



**Figura 8.33 - Amostra da espectroscopia de IV para plástico degradado, 2009.**



**Figura 8.34 - Resultado da base de dados do micro-FTIR para a amostra 9, 2009.**

**Tabela 8.7 - Concentrações de PAHs para a praia da Fonte da Telha, 2009**

Classes de PAHs	Concentração <i>pellets</i> (ng g <sup>-1</sup> )			
	Brancos	Coloridos	Envelhecidos	Pretos
ANY	0,7	6,1	6,2	5,0
ANA	8,2	24,0	13,0	18,5
F	5,3	23,4	23,9	17,8
P	14,6	43,2	87,1	61,6
A	1,3	6,2	9,6	6,9
FL	25,0	41,8	90,0	61,0
PY	10,2	62,3	254,6	63,9
BA	0,5	8,4	19,3	4,8
C	2,3	28,6	162,1	13,9
BBF	-	-	95,7	13,2
BKF	-	-	36,6	7,7
BEP	-	-	285,1	14,8
BAP	-	-	54,4	10,9
Per	-	-	25,1	12,8
IN	4,1	-	103,5	17,5
DBA	-	-	16,0	-
BPE	2,8	11,2	68,6	58,7

**Tabela 8.8 – Concentrações de PAHs para a praia da Cresmina, 2009.**

Classes de PAHs	Concentração <i>pellets</i> (ng g <sup>-1</sup> )			
	Brancos	Coloridos	Envelhecidos	Pretos
ANY	6,2	13,7	8,3	15,9
ANA	7,9	5,6	8,6	29,6
F	7,0	14,2	6,8	17,6
P	18,7	45,5	23,8	77,1
A	2,7	11,1	7,5	15,5
FL	17,8	51,8	21,2	118,6
PY	19,7	61,2	44,8	319,6
BA			0,2	51,4
C			29,3	33,2
BBF	6,4		41,5	
BKF			5,5	
BEP	1,9		91,3	
BAP	4,6		22,6	
Per			13,7	
IN			20,4	
DBA				
BPE				

**Tabela 8.9 - Concentrações de PCBs para a praia da Fonte da Telha, 2009**

Congêneros de PCB	Concentração <i>pellets</i> (ng g <sup>-1</sup> )	
	Envelhecidos	Pretos
18	0,30	0,01
26	15,56	1,14
31	1,01	0,01
52	0,33	0,01
49	0,02	0,01
44	0,23	0,01
101	3,62	0,15
151	0,68	0,01
149	2,08	0,37
118	0,60	0,01
153	1,70	0,01
105	0,85	1,23
138	2,37	3,46
187	3,61	3,02
128	0,23	0,83
180	1,87	0,01
170	1,24	0,01
194	0,07	0,01

**Tabela 8.10 - Concentrações de PCBs para a praia da Cresmina, 2009**

Congêneros de PCBs	Concentração <i>pellets</i> (ng g <sup>-1</sup> )			
	Branco	Colorido	Envelhecido	Pretos
18	0,57	1,66	1,39	1,61
26	0,81	0,93	0,66	1,27
31	-	2,01	0,70	1,68
52	0,21	0,36	0,11	0,11
49	-	-	-	0,23
44	0,12	0,23	0,11	1,48
101	0,50	0,30	0,57	0,16
151	0,34	0,16	0,55	0,53
149	-	1,41	-	2,65
118	1,67	0,32	1,76	0,36
153	1,77	1,48	0,31	2,83
105	0,61	0,66	0,47	-
138	2,21	3,62	0,13	4,46
187	-	1,23	-	3,14
128	0,18	-	0,22	-
180	-	0,62	-	2,50
170	0,21	-	-	-
194	-	-	-	-